



**Ana Filipa Isidoro
Ascenso**

**Avaliação da exposição da vinha duriense ao ozono
troposférico**



**Ana Filipa Isidoro
Ascenso**

**Avaliação da exposição da vinha duriense ao ozono
troposférico**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Isabel Miranda, Professora Catedrática do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Trabalho desenvolvido no âmbito do projeto DOUROZONE (PTDC/AAG-MAA/3335/2014; POCI-01-0145-FEDER-016778) financiado por fundos nacionais pela FCT/MEC e cofinanciado pelo FEDER sob o acordo de parceria PT2020.



o júri

presidente

Doutora Maria Helena Gomes de Almeida Gonçalves Nadais
Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

orientadora

Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda
Professora Catedrática do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

arguente

Doutora Oxana Anatolievna Tchepel
Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Coimbra

agradecimentos

À Professora Ana Isabel Miranda. Pela oportunidade de trabalhar consigo e pelo incentivo, apoio e orientação sempre manifestados.

Ao GEMAC, que me acolheu e me deu apoio e motivação sempre que precisei. Um obrigado especial às meninas do gabinete 222 e a todos os colegas do projeto DOUROZONE, sobretudo à Carla Gama pela ajuda incondicional, sem ela este trabalho não era possível e ao Daniel Blanco por estar sempre disposto a ajudar.

A todos os meus amigos pelo suporte e paciência.

Ao Michael por toda a ajuda técnica e pelo apoio nos momentos mais complicados.

palavras-chave

ozono tropoférico; vinhas; modelação da qualidade do ar; indicadores de exposição; deposição seca; Região Demarcada do Douro

Resumo

O ozono (O_3) troposférico é um gás que pode danificar severamente a vegetação. Muitos estudos têm sido realizados em vários tipos de culturas, identificando o efeito do O_3 na perda de produtividade, na perda de campos agrícolas e na redução da qualidade de produtos vegetais e frutícolas.

Tendo em consideração que a produção de vinho em Portugal é uma atividade económica relevante, contribuindo para a identidade cultural do país, e que as vinhas são consideradas de sensibilidade intermédia ao ozono, esta tese tem como objetivo principal avaliar o risco de exposição da vinha duriense ao ozono, estimando a sua concentração e deposição na Região Demarcada do Douro (RDD).

Selecionou-se o ano de 2004 e aplicou-se o modelo de transporte químico CHIMERE para estimar os campos tridimensionais de ozono e a sua deposição seca na RDD. Após a validação dos seus resultados, calculou-se o indicador de exposição AOT40 (concentração acumulada de ozono acima de 40 ppb) e os níveis de deposição seca acumulada entre maio e julho. Por fim, aplicou-se uma função exposição-resposta para estabelecer o risco de exposição das vinhas ao ozono.

O valor-alvo para a proteção da vegetação, estabelecido na Diretiva Quadro da Qualidade do Ar, foi excedido na maior parte da região do Douro, sobretudo na região Sul do Baixo Corgo e Cima Corgo. Os níveis mais elevados de deposição são observados na sub-região Douro superior. Os resultados da aplicação das funções exposição-resposta sugerem que a diminuição da produção pode atingir 29% e a qualidade do vinho pode diminuir em 34%.

Conclui-se que os níveis de ozono troposférico na região podem comprometer a qualidade e produtividade do vinho, sugerindo-se medidas para mitigar os efeitos do ozono.

keywords

tropospheric ozone; vineyards; air quality modelling; exposure indexes; dry deposition; Douro region

abstract

Tropospheric ozone (O_3) is a gas that can strongly damage vegetation. Many studies have been carried out, on numerous crop varieties, and have identified the effects of O_3 on productivity loss, crop loss and quality reduction in vegetables and fruits.

Taking into account that wine production in Portugal is an important economic activity, with great significance to the cultural identity of the country, and vines have intermediate sensitivity to ozone, the aim of this study was to evaluate the risk of ozone exposure in Douro vineyards, by assessing its concentration and deposition over the Douro region. To achieve this, the year 2004 was selected and an improved version of the chemical transport model CHIMERE was used to estimate the three-dimensional field of ozone and its dry deposition over the Douro region. After the validation of the model results, the exposure indicator AOT40 (accumulated concentration of ozone above 40 ppb) was calculated, as well as the accumulated dry deposition levels between May and July. Finally, an exposure-response function was applied to establish the vine risk to ozone exposure.

The target value for the protection of vegetation, in the Air Quality Framework Directive, was exceeded on the majority of the Douro region area, especially over the Baixo Corgo and Cima Corgo regions. The results of the exposure-response functions suggest that the productivity loss can reach 29% and that the quality of the wine could be reduced by 34%.

In conclusion, tropospheric ozone levels in the region can compromise the quality and productivity of wine and suggestions were made to mitigate the effects of ozone.

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. O ozono e a vegetação	1
1.2. A Região Demarcada do Douro	5
1.3. Objetivo e metodologia.....	8
2. Efeitos do ozono troposférico na vinha	11
2.1. O efeito fitotóxico.....	11
2.2. Avaliação da exposição ao ozono	16
2.2.1. Métricas de avaliação	16
2.2.2. Nível Crítico.....	19
2.2.3. Estudos em <i>open top chambers</i>	22
2.2.4. Estudos de modelação.....	25
3. Aplicação e validação do modelo CHIMERE	27
3.1. O Modelo CHIMERE	27
3.2. Condições de aplicação	31
3.3. Validação do sistema de modelação.....	33
3.3.1. Metodologia	33
3.3.2. Validação anual.....	36
3.3.3. Validação para o Período Vegetativo.....	41
3.3.4. Validação com o <i>Delta Tool</i>	48
4. Resultados obtidos e discussão.....	59
4.1. Mapas AOT40	59
4.2. Deposição seca	64
4.3. Efeitos do ozono troposférico na RDD.....	65
4.4. Proposta de medidas	67
4.5. Ozono e alterações climáticas	68
5. Conclusões e trabalho futuro.....	71
Referências.....	73
 Anexo A – Resultados da Validação	 I
A.1. Validação anual para o ozono	I
A.1.1. Estações Rurais	II
A.1.2. Estações Suburbanas	IV
A.1.3. Estações Urbanas.....	VII

A.2. Validação anual para o NO ₂	IX
A.2.1. Estações Rurais	IX
A.2.2. Estações Suburbanas	XII
A.2.3. Estações Urbanas	XIV
A.3. Validação de ozono para o período vegetativo	XVI
A.3.1. Estações Rurais	XVII
A.3.2. Estações Suburbanas	XIX
A.3.2. Estações Urbanas	XXI
A.3.4. Perfis Diários	XXII
A.4. Validação de NO ₂ para o período vegetativo	XXIV
A.4.1. Estações Rurais	XXIV
A.4.2. Estações Suburbanas	XXVI
A.4.3. Estações Urbanas	XXIX

Lista de Figuras

Figura 1.3 – Representação esquemática da formação de O ₃ troposférico (adaptado de Mauzerall e Wang, 2001).	1
Figura 1.4 - Emissões totais (kt) de substâncias precursoras do ozono troposférico (NO _x + COVNM), em Portugal (Fernandes <i>et al.</i> , 2016).	2
Figura 1.5 – Concentrações médias octo-horárias (µg/m ³) de ozono troposférico, em Portugal, nos anos 2001 a 2015 (Fernandes <i>et al.</i> , 2016).	3
Figura 1.6 – Concentração de ozono em AOT40 (µg/m ³) h para campos agrícolas em 2013 (EEA, 2016).	4
Figura 1.1 – Limite da Região Demarcada do Douro (Adaptado de Andresen <i>et al.</i> , 2004).	6
Figura 1.2 – Precipitação média anual (mm) na Região Demarcada do Douro entre 1950-2000 (Jones, 2013).	7
Figura 1.7 – Representação esquemática da metodologia adotada no presente trabalho.	8
Figura 2.1 – Principal principio da deposição seca de um gás. O modelo estima três resistências, a deposição ocorre se a soma de todas essas resistências for baixa (Valinhas, 2000).	12
Figura 2.2 - Corte transversal da folha. A luz que impulsiona a fotossíntese incide sobre a superfície superior da folha. O dióxido de carbono e o O ₃ entram através dos estomas na superfície interna da folha, enquanto o vapor de água sai (transpiração) (adaptado de U.S. EPA, 2006b).	14
Figura 2.3 – Representação esquemática dos estomas e do controlo de água via células guarda [URL 2].	14
Figura 2.4 – Esquema síntese dos processos que levam o ozono a provocar danos nas plantas (adaptado de Fuhrer, 2009).	15
Figura 2.5 – Mapa de AOT40 (ppb h) para a Europa no ano 2000 (Simpson <i>et al.</i> , 2007).	19
Figura 2.6 - Mapa de POD ₆ (nmol m ⁻²) para a Europa no ano 2000 (Simpson <i>et al.</i> , 2007).	19
Figura 2.7 – Exemplo de <i>open-top chambers</i> emparelhadas (Black <i>et al.</i> , 2000).	22
Figura 2.8 – Resposta macroscópica de duas variedades de <i>Vitis vinifera</i> (<i>Aleatico</i> - A), e <i>Trebbiano giallo</i> - B) à exposição ao ozono. Manchas visíveis de tecido acastanhado nas folhas de plantas fumigadas com 80 ppb de O ₃ das 8:00 às 13:00 h e 40 ppb das 13:00 às 18:00 h, durante 28 dias (Pellegrini <i>et al.</i> , 2015).	23
Figura 2.9 – Relação entre a produtividade da vinha e a exposição ao ozono (AOT40) entre junho e setembro, durante 3 anos (Soja <i>et al.</i> , 2004).	24
Figura 2.10 – Relação entre a produção de açúcar e a exposição ao ozono (AOT40) entre junho e setembro, durante 3 anos (Soja <i>et al.</i> , 2004).	24

Figura 3.1 – Estrutura de um modelo euleriano (adaptado de Reid <i>et al.</i> , 2007).	28
Figura 3.2 - Esquema do sistema de modelos WRF-CHIMERE selecionado para este estudo.	29
Figura 3.3 - Domínios de aplicação do modelo CHIMERE.....	32
Figura 3.4 – Mapa da localização das estações de monitorização da qualidade do ar usadas na validação do modelo de qualidade do ar.	34
Figura 3.5 - Dados estatísticos (BIAS, r e EQM) relativos à validação de O ₃ para o ano de 2004.	37
Figura 3.6 - Série temporal da média máxima diária por períodos de 8 horas para o O ₃ durante o ano de 2004 para a estação Douro Norte.....	38
Figura 3.7 - Dados estatísticos (BIAS, r e EQM) relativos à validação de NO ₂ para o ano de 2004.....	40
Figura 3.8 - Série temporal da concentração de O ₃ para o período vegetativo da videira, nas estações de fundo rural “O Saviñao” e Douro Norte.	42
Figura 3.9 - Série temporal da concentração de O ₃ para o período vegetativo da videira, nas estações de fundo suburbano Custóias e Meco-Perafita.	43
Figura 3.10 - Série temporal da concentração de O ₃ para o período vegetativo da videira, nas estações de fundo urbano do Instituto Geofísico de Coimbra e de Salamanca.	44
Figura 3.11 - Série temporal da concentração de NO ₂ para o período vegetativo da videira, na estação de fundo rural Douro Norte.....	45
Figura 3.12 – Perfis diários de O ₃ para as estações de fundo suburbano selecionadas.....	46
Figura 3.13 – Perfis diários de O ₃ para as estações de fundo urbano selecionadas.....	47
Figura 3.14 – Perfis diários de O ₃ para as estações de fundo rural selecionadas.....	47
Figura 3.15 – Topografia da região Norte de Portugal (adaptado de Monteiro <i>et al.</i> , 2012). .	48
Figura 3.16 – Tabela estatística da validação do modelo, realizada para o verão, obtida com a ferramenta <i>Delta Tool</i>	50
Figura 3.17 – Diagrama <i>target</i> para os valores máximos diários octo-horários de ozono no período de Verão, obtido com a ferramenta <i>Delta Tool</i>	51
Figura 3.18 – Gráfico de dispersão obtido com a ferramenta <i>Delta Tool</i> para os valores médios diários, calculados através de médias octo-horárias para período diurno e durante o verão.	53
Figura 3.19 – Tabela estatístico da validação do modelo para o NO ₂ realizada para o Verão, obtido com a ferramenta <i>Delta Tool</i>	54
Figura 3.20 – Diagrama <i>target</i> para o NO ₂ no período de verão, obtido com a ferramenta <i>Delta Tool</i> para os valores horário observados no período do verão	55
Figura 3.21 – Gráfico de dispersão, obtido com a ferramenta <i>Delta Tool</i>	56
Figura 4.1 – Concentração de ozono em AOT40 (µg/m ³) h em 2004, calculada para a Península Ibérica (Domínio 3, a 9x9 km ²).....	59

Figura 4.2 – Mapa de concentração de ozono em AOT40 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) h, para campos agrícolas em 2004 [URL 8].	61
Figura 4.3 – Concentração de ozono em AOT40 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) h em 2004, calculada para a RDD (Domínio 4, a $1 \times 1 \text{ km}^2$).	63
Figura 4.4 – (a) Deposição seca acumulada de maio a julho, calculada para o Domínio 3, a $9 \times 9 \text{ km}^2$, (b) mapa de AOT40.	64
Figura 4.5 – (a) deposição seca acumulada de maio a julho, calculada para a RDD (Domínio 4, a $1 \times 1 \text{ km}^2$), (b) mapa de AOT40.	64
Figura 4.6 – Volume de vinho, em Litros, produzido na Região Demarcada do Douro entre 1996 e 2015. O ponto vermelho indica a produção obtida no ano de 2004 (adaptado de IVV, 2002, 2010, 2016).	66

Figura A.1 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação de fundo rural Douro Norte.	II
Figura A.2 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação de fundo rural Ervedeira.	II
Figura A.3 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação de fundo rural Peñausende.	II
Figura A.4 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação de fundo rural “O Saviñao”.	III
Figura A.5 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação de fundo rural Monfragüe.	III
Figura A.6 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação de fundo rural Estarreja.	III
Figura A.7 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação de fundo rural Fundão.	IV
Figura A.8 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Custóias-Matosinhos.	IV
Figura A.9 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Ermesinde-Valongo.	V
Figura A.10 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo “Cementerio del Carmen”.	V
Figura A.11 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Frossos-Braga.	V
Figura A.12 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Ílhavo.	VI

Figura A.13 - Série temporal da concentração de O ₃ para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Leça do Balio-Matosinhos.....	VI
Figura A.14 - Série temporal da concentração de O ₃ para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Meco-Perafita.....	VI
Figura A.15 - Série temporal da concentração de O ₃ para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Calendário-Vila Nova de Famalicão.....	VII
Figura A.16 - Série temporal da concentração de O ₃ para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Vila Nova da Telha-Maia.....	VII
Figura A.17 - Série temporal da concentração de O ₃ para o ano de 2004, na estação urbana de fundo Salamanca.....	VII
Figura A.18 - Série temporal da concentração de O ₃ para o ano de 2004, na estação urbana de fundo Cáceres.....	VIII
Figura A.19 - Série temporal da concentração de O ₃ para o ano de 2004, na estação urbana de fundo Instituto Geofísico de Coimbra.....	VIII
Figura A.20 - Série temporal da concentração de O ₃ para o ano de 2004, na estação urbana de fundo Santo Tirso.....	VIII
Figura A.21 - Série temporal da concentração de O ₃ para o ano de 2004, na estação rural de fundo Douro Norte.....	IX
Figura A.22 - Série temporal da concentração de NO ₂ para o ano de 2004, na estação rural de fundo Ervedeira.....	X
Figura A.23 - Série temporal da concentração de NO ₂ para o ano de 2004, na estação rural de fundo Peñausende.....	X
Figura A.24 - Série temporal da concentração de NO ₂ para o ano de 2004, na estação rural de fundo “ O Saviñao”.....	X
Figura A.25 - Série temporal da concentração de NO ₂ para o ano de 2004, na estação rural de fundo Monfragüe.....	XI
Figura A.26 - Série temporal da concentração de NO ₂ para o ano de 2004, na estação rural de fundo Estarreja.....	XI
Figura A.27 - Série temporal da concentração de NO ₂ para o ano de 2004, na estação rural de fundo Fundão.....	XI
Figura A.28 - Série temporal da concentração de NO ₂ para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Custóias-Matosinhos.....	XII
Figura A.29 - Série temporal da concentração de NO ₂ para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Ermesinde-Valongo.....	XII
Figura A.30 - Série temporal da concentração de NO ₂ para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Frossos-Braga.....	XII

Figura A.31 - Série temporal da concentração de NO ₂ para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Ílhavo	XIII
Figura A.32 - Série temporal da concentração de NO ₂ para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Leça do Balio-Matosinhos.....	XIII
Figura A.33 - Série temporal da concentração de NO ₂ para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Meco-Perafita.....	XIII
Figura A.34 - Série temporal da concentração de NO ₂ para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Vila Nova Telha-Maia.....	XIV
Figura A.35 - Série temporal da concentração de NO ₂ para o ano de 2004, na estação urbana de fundo Salamanca.....	XIV
Figura A.36 - Série temporal da concentração de NO ₂ para o ano de 2004, na estação urbana de fundo Cáceres.	XIV
Figura A.37 - Série temporal da concentração de NO ₂ para o ano de 2004, na estação urbana de fundo Instituto Geofísico de Coimbra.....	XV
Figura A.38 - Série temporal da concentração de NO ₂ para o ano de 2004, na estação urbana de fundo Santo Tirso.	XV
Figura A.39 - Série temporal da concentração de O ₃ para o período vegetativo, na estação de fundo rural Ervedeira.	XVII
Figura A.40 - Série temporal da concentração de O ₃ para o período vegetativo, na estação rural de fundo Peñausende.....	XVII
Figura A.41 - Série temporal da concentração de O ₃ para o período vegetativo, na estação de fundo rural Monfragüe.	XVII
Figura A.42 - Série temporal da concentração de O ₃ para o período vegetativo, na estação de fundo rural Estarreja.....	XVIII
Figura A.43 - Série temporal da concentração de O ₃ para o período vegetativo, na estação de fundo rural Fundão.	XVIII
Figura A.44 - Série temporal da concentração de O ₃ para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Ermesinde-Valongo.	XIX
Figura A.45 - Série temporal da concentração de O ₃ para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo “Cemeterio del Carmen”.	XIX
Figura A.46 - Série temporal da concentração de O ₃ para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Frossos-Braga.....	XIX
Figura A.47 - Série temporal da concentração de O ₃ para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Ílhavo.....	XX
Figura A.48 - Série temporal da concentração de O ₃ para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Leça do Balio-Matosinhos.....	XX

Figura A.49 - Série temporal da concentração de O_3 para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo calendário-Vila Nova de Famalicão.	XX
Figura A.50 - Série temporal da concentração de O_3 para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Vila Nova da Telha-Maia.....	XXI
Figura A.51 - Série temporal da concentração de O_3 para o período vegetativo, na estação urbana de fundo Cáceres.....	XXI
Figura A.52 - Série temporal da concentração de O_3 para o período vegetativo, na estação urbana de fundo Santo Tirso.....	XXII
Figura A.53 – Perfis diários de O_3 para as estações de fundo rural selecionadas.	XXII
Figura A.54 – Perfis diários de O_3 para as estações de fundo suburbano selecionadas.	XXIII
Figura A.55 – Perfis diários de O_3 para as estações de fundo urbano selecionadas.	XXIII
Figura A.56 - Série temporal da concentração de NO_2 para o período vegetativo, na estação rural de fundo Ervedeira.....	XXIV
Figura A.57 - Série temporal da concentração de NO_2 para o período vegetativo, na estação rural de fundo Peñausende.....	XXV
Figura A.58 - Série temporal da concentração de NO_2 para o período vegetativo, na estação rural de fundo “ O Saviñao”.....	XXV
Figura A.59 - Série temporal da concentração de NO_2 para o período vegetativo, na estação rural de fundo Monfragüe.....	XXV
Figura A.60 - Série temporal da concentração de NO_2 para o período vegetativo, na estação rural de fundo Estarreja.....	XXVI
Figura A.61 - Série temporal da concentração de NO_2 para o período vegetativo, na estação rural de fundo Fundão.....	XXVI
Figura A.62 - Série temporal da concentração de NO_2 para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Custóias-Matosinhos.	XXVI
Figura A.63 - Série temporal da concentração de NO_2 para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Ermesinde-Valongo.	XXVII
Figura A.64 - Série temporal da concentração de NO_2 para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Frossos-Braga.....	XXVII
Figura A.65 - Série temporal da concentração de NO_2 para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Ílhavo	XXVII
Figura A.66 - Série temporal da concentração de NO_2 para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Leça do Balio-Matosinhos.....	XXVIII
Figura A.67 - Série temporal da concentração de NO_2 para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Meco-Perafita.....	XXVIII
Figura A.68 - Série temporal da concentração de NO_2 para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Vila Nova da Telha-Maia.....	XXVIII

Figura A.69 - Série temporal da concentração de NO ₂ para o período vegetativo, na estação urbana de fundo Salamanca.	XXIX
Figura A.70 - Série temporal da concentração de NO ₂ para o período vegetativo, na estação urbana de fundo Cáceres.	XXIX
Figura A.71 - Série temporal da concentração de NO ₂ para o período vegetativo, na estação urbana de fundo Instituto Geofísico de Coimbra.	XXIX
Figura A.72 - Série temporal da concentração de NO ₂ para o período vegetativo, na estação urbana de fundo Santo Tirso.	XXX

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 - Caracterização das Sub-Regiões em termos de área ocupada por vinha (Adaptado de IPDV, 2010).....	7
Tabela 2.1 - Níveis Críticos para o ozono (CLRTAP, 2015).	21
Tabela 3.1 – Categorias de uso do solo utilizadas no modelo CHIMERE (LMD <i>et al.</i> , 2016). 29	
Tabela 3.2 - Resumo das principais propriedades do modelo CHIMERE e metodologia utilizada	31
Tabela 3.3 - Objetivos de qualidade dos dados modelados na avaliação da qualidade do ar ambiente (adaptado de European Parliament e Council of the European Union, 2001)	33
Tabela 3.4 - Lista de estações de monitorização de qualidade do ar utilizadas na validação do modelo.	35
Tabela 3.5 - Médias mensais dos máximos diários de temperatura e precipitação total registados na estação de Douro Norte em 2004 (Gama, 2008).....	46
Tabela 4.1 – AOT40 calculado para os valores observados e modelados nas estações de qualidade do ar seleccionadas. A vermelho estão assinaladas as estações que ultrapassaram o valor-alvo de 18 000 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) h.	62
Tabela 4.2 – Potencial máximo e mínimo de diminuição de rendimento e de produção de açúcar para a RDD.....	66
Tabela A.1 - Dados estatísticos relativos à validação de O_3 para o ano de 2004.....	I
Tabela A.2 - Dados estatísticos relativos à validação de NO_2 para o ano de 2004.	IX
Tabela A.3 - Dados estatísticos relativos à validação de O_3 entre abril e outubro de 2004...XVI	
Tabela A.4 - Dados estatísticos relativos à validação de NO_2 entre abril e outubro de 2004.	XXIV

Lista de abreviaturas e símbolos

Abreviaturas

AOT40	Indicador da exposição acumulada, de todos os valores horários medidos durante o período diurno entre maio a julho, acima de um limiar de 40 ppb
CLRTAP	Convenção sobre Poluição Atmosférica Transfronteira a Longa Distância
COV	Compostos orgânicos voláteis
COVNM	Compostos orgânicos voláteis não metânicos
CTM	Modelo químico de transporte
EEA	Agência Europeia do Ambiente
EMEP	<i>European Monitoring and Evaluation Programme</i>
EQM	Erro quadrático médio
EUA	Estados Unidos da América
FAIRMODE	Fórum sobre Modelação da Qualidade do Ar na Europa
GLCF	<i>Global Land Cover Facility</i>
HC	Hidrocarbonetos
HO _x	Hidróxidos
INERIS	<i>Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques</i>
IPSL	<i>Institute Pierre-Simon Laplace</i>
LAI	Índice de área foliar
LCCS	<i>Land Cover Classification System</i>
LISA	<i>Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques</i>
MOS	Model output statistics
MQI	Índice de Qualidade do Modelo
MQO	Objetivo de Qualidade do Modelo
NC	Nível Crítico
NCLAN	<i>National Crop Loss Assessment Network</i>
NECD	Diretiva Tetos
NO _x	Óxidos de azoto
ONU	Organização das Nações Unidas
OTC	<i>Open top chamber</i>
PAN	Peróxido de acetil nitrato
PM ₁₀	Material particulado com diâmetro inferior a 10 µm
PM _{2,5}	Material particulado com diâmetro inferior 2,5 µm
PODy	<i>Phyto-toxic Ozone Dose</i>

RDD	Região Demarcada do Douro
TOFP	Potencial de Formação do Ozono Troposférico
U.S. EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estado Unidos
UE	União Europeia
UNECE	<i>United Nations Economic Commissions for Europe</i>
UNESCO	Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura
USGS	<i>U.S. Geological Survey</i>
VPD	Défice de pressão de vapor

Símbolos de elementos químicos

CH ₄	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogénio
HNO ₃	ácido nítrico
NO	Monóxido de azoto
NO ₂	Dióxido de azoto
O ₃	Ozono
SO ₂	Dióxido de enxofre

Símbolos

σ_o	Desvio padrão dos dados observados
σ_p	Desvio padrão dos dados simulados
[O ₃]	Concentração de ozono
C _{oi}	Concentração observada
C _{pi}	Concentração simulada
F _d	Deposição seca
G _c	Condutividade da canópia
G _{ns}	Condutividade não estomática
g _{sto}	Condutividade estomática
g _{max}	Condutividade estomática máxima
g _{min}	Condutividade estomática mínima
L	Comprimento de Obukhov

M_i	Valor modelado
N	Número total de amostras
O_i	Valor observado
r	Fator de correlação
R_a	Resistência aerodinâmica
R_b	Resistência da camada quasi-laminar
R_c	Resistência da canópia
u_x	Velocidade tangencial
$U_{95}(O_i)$	Incerteza do valor observado
v_d	Velocidade de deposição
z_0	Altura de regosidade

1. Introdução

A produção de vinho em Portugal é uma atividade económica de elevada importância, sendo Portugal o 11º produtor de vinho do mundo e o 5º da União Europeia (UE), com um crescimento de 6% nos últimos 5 anos (IVV, 2016). Das regiões portuguesas produtoras de vinho, a Região Demarcada do Douro (RDD) é de grande relevância, da totalidade de volume de vinho produzido na região, cerca de 50%, é destinado à produção de Vinho do Porto. Este é responsável por mais de 60% do valor total das exportações nacionais de vinho e representa cerca de 12% da produção nacional (Santos *et al.*, 2011). Dada a importância da região é importante perceber o risco da exposição da RDD ao ozono troposférico, i.e., a combinação da probabilidade de exposição com a gravidade dos danos possíveis.

1.1. O ozono e a vegetação

O ozono troposférico é considerado o poluente atmosférico que mais danifica a vegetação (U.S. EPA, 2006a; Feng *et al.*, 2008; Fuhrer, 2009; Mauzerall e Wang, 2001). É um poluente secundário formado por reações fotoquímicas entre metano (CH_4), compostos orgânicos voláteis não metânicos (COVNM), monóxido de carbono (CO) e óxidos de azoto (NO_x), que são na sua maioria emitidos por fontes antropogénicas (Seinfeld e Pandis, 2006). A produção de O_3 é favorecida em períodos de elevada temperatura e insolação. Uma representação esquemática da formação de ozono é apresentada na Figura 1.1.

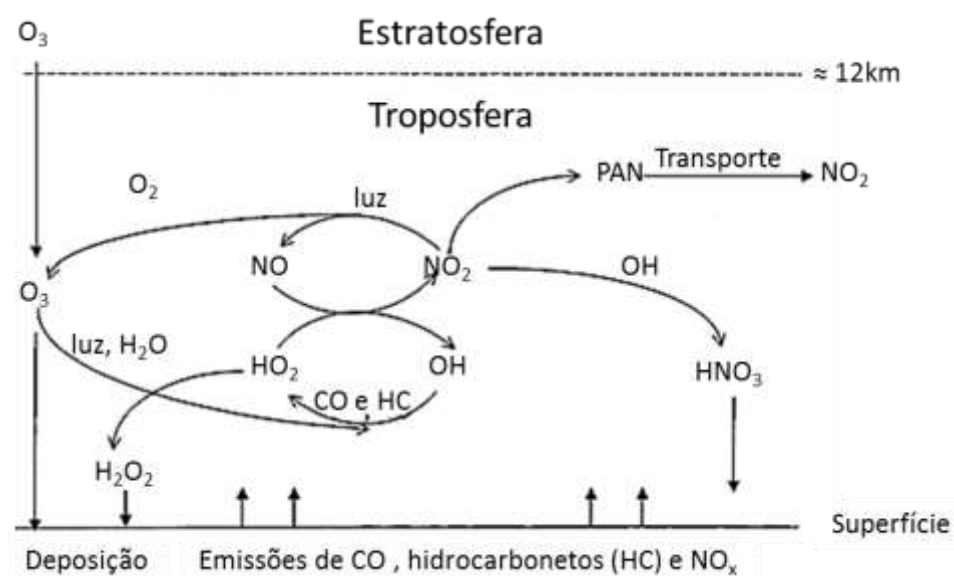


Figura 1.1 – Representação esquemática da formação de O_3 troposférico (adaptado de Mauzerall e Wang, 2001).

As emissões de CO, hidrocarbonetos (HC) e NO_x, provenientes da queima de combustíveis fósseis, incêndios e processos biogénicos, levam à produção de O₃ através de um conjunto complexo de reações químicas catalíticas, que ocorrem na presença de luz solar. Os NO_x são removidos da atmosfera através da conversão em ácido nítrico (HNO₃), que posteriormente deposita. Os hidróxidos (HO_x) produzidos pela oxidação de CO e hidrocarbonetos, são removidos por conversão em peróxidos de hidrogénios (H₂O₂), que depositam na superfície da terra. O peróxido de acetil nitrato (PAN) é uma espécie estável a baixas temperaturas, decompondo-se em NO_x quando a temperatura aumenta, permitindo o seu transporte a longa distância, sendo o precursor chave da formação de O₃ em zonas rurais. Parte do ozono também tem origem na intrusão estratosférica (Mauzerall e Wang, 2001).

Atualmente, as concentrações de fundo de ozono, em várias partes do Hemisfério Norte, excedem o valor acima do qual se considera que o ozono pode provocar efeitos negativos na vegetação (40 ppb) (Ainsworth *et al.*, 2012). No entanto o controlo de emissões na Europa tem sido bem-sucedido na diminuição das emissões dos agentes precursores de ozono, com uma redução de 30 a 60% entre 1990 e 2010 (Dentener *et al.*, 2010).

Em Portugal, o valor do Potencial de Formação do Ozono Troposférico (TOFP, na sigla inglesa), calculado pela soma das emissões equivalentes de COVNM e NO_x, diminuiu aproximadamente 35% entre 1990 e 2013 (Fernandes *et al.*, 2016). Na Figura 1.2 são apresentadas as emissões anuais de TOFP, em Portugal.

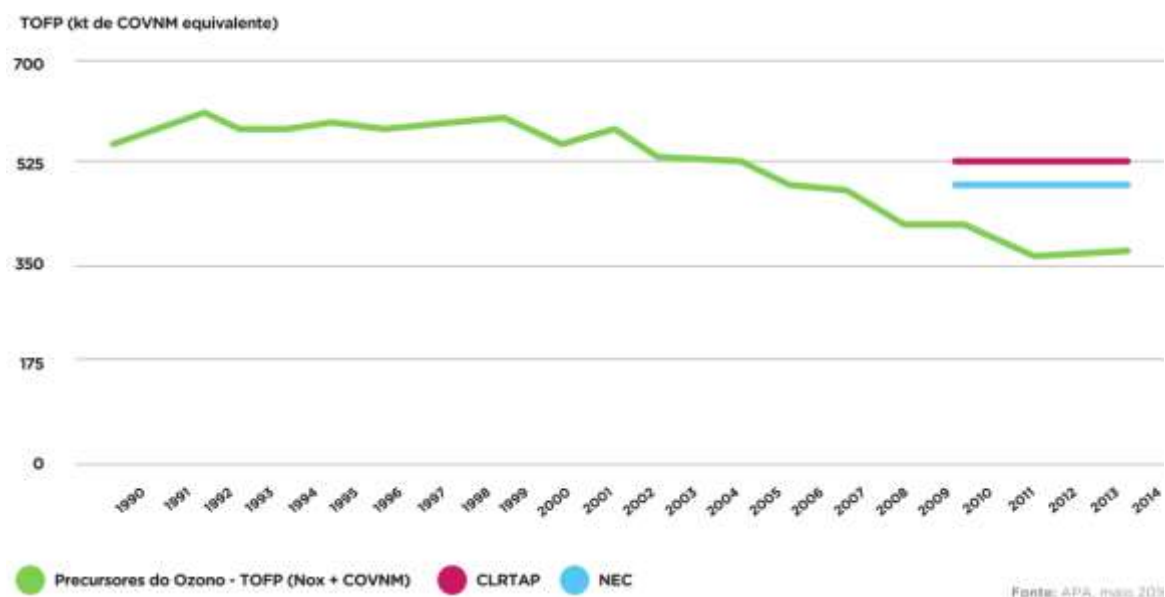


Figura 1.2 - Emissões totais (kt) de substâncias precursoras do ozono troposférico (NO_x + COVNM), em Portugal (Fernandes *et al.*, 2016).

Portugal encontra-se atualmente em cumprimento das metas estabelecidas no Protocolo de Gotemburgo à Convenção sobre Poluição Atmosférica Transfronteira a Longa Distância (CLRTAP, na sigla inglesa) e na Diretiva 2001/81/EC, conhecida como Diretiva Tetos (NECD, na sigla inglesa) (Fernandes *et al.*, 2016). Note-se que a anterior Diretiva Tetos foi revogada em dezembro de 2016, estando atualmente em vigor a Diretiva 2016/2284 relativa à redução das emissões nacionais de certos poluentes atmosféricos, que estabelece compromissos de redução de emissões entre 2020 e 2029 e a partir de 2030.

Apesar da redução das emissões dos compostos precursores, devido à complexa relação entre emissões e qualidade do ar a concentração de ozono troposférico continua elevada. Na Figura 1.3 é apresentada a evolução das concentrações médias octo-horárias de ozono troposférico, medidas em estações de monitorização rurais e urbanas de fundo, em Portugal.

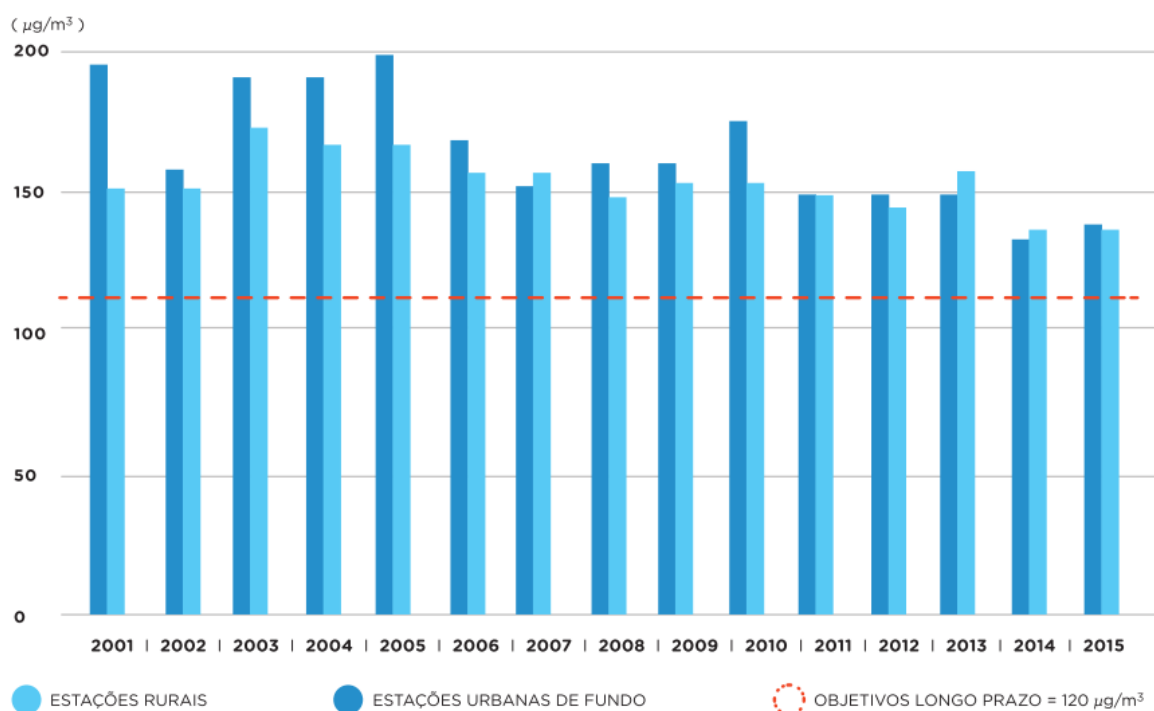


Figura 1.3 – Concentrações médias octo-horárias (µg/m³) de ozono troposférico, em Portugal, nos anos 2001 a 2015 (Fernandes *et al.*, 2016).

A discrepância entre emissões e qualidade do ar deve-se também ao facto de o ozono ser um poluente muito estável e suscetível de ser transportado por grandes distâncias, podendo as concentrações de ozono medidas ter origem transfronteiriça (Guerreiro *et al.*, 2014).

A Diretiva Quadro da Qualidade do Ar (Diretiva 2008/507EC) estabelece um valor-alvo para a proteção saúde da humana e para a proteção da vegetação contra as elevadas concentrações de O₃. O valor-alvo para proteção da saúde humana é de 120 µg/m³, média máxima diária por

períodos de 8 horas, que não deve ser excedido mais do que 25 vezes, em média, por ano civil, num período de três anos.

O valor-alvo para a proteção da vegetação é calculado usando o indicador AOT40 (exposição acumulada, de todos os valores horários medidos durante o período de luz do dia da estação de crescimento, maio a julho, acima de um limiar de 40 ppb). O objetivo a longo prazo é fixado em 6000 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) h. O valor-alvo estabelecido para 2010 foi de 18000 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) h, calculado como uma média dos últimos 5 anos. Desde o início do século que este valor-alvo tem sido excedido em grande parte das áreas agrícolas da Europa (EEA, 2016). Na Figura 1.4 é apresentado o mapa do indicador AOT40 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) h para campos agrícolas em 2013.

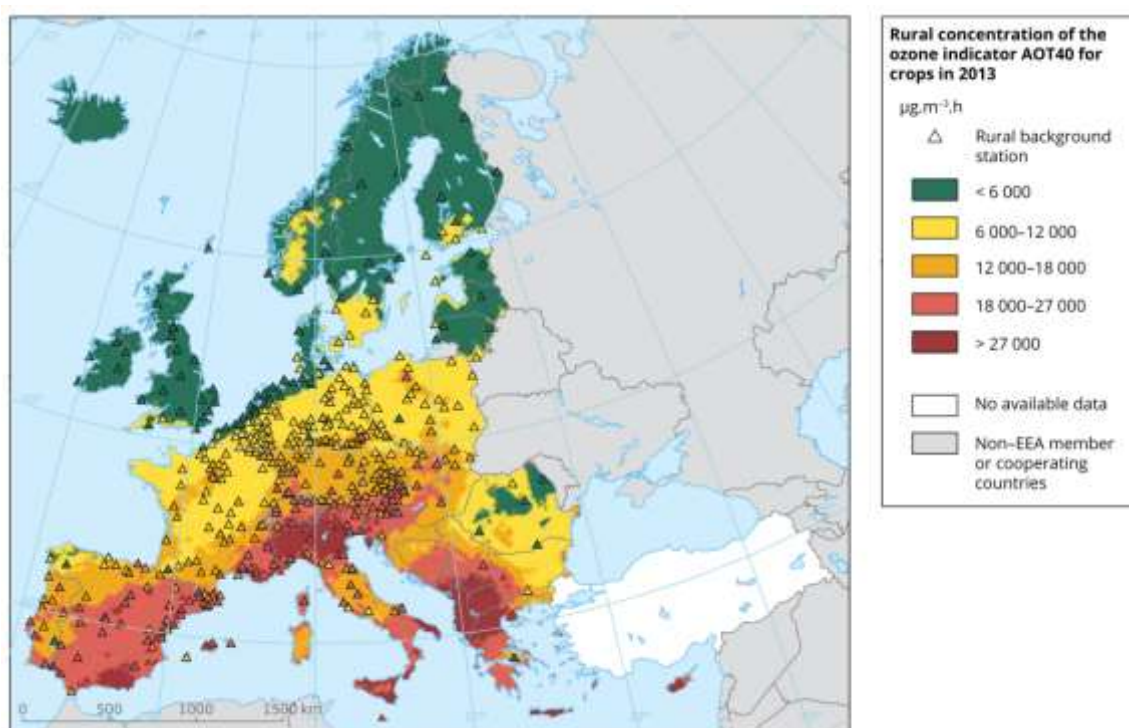


Figura 1.4 – Concentração de ozono em AOT40 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) h para campos agrícolas em 2013 (EEA, 2016).

Em 2013, o valor-alvo para a proteção da vegetação foi excedido em 22% das estações rurais europeias, principalmente no Sul da região Mediterrânea, mas a área total afetada foi 30% menor do que em 2012 (EEA, 2016).

A antiga Diretiva Tetos apresentava dois objetivos intermédios (a cumprir em 2010), relativamente à exposição da vegetação ao ozono: (i) os valores de AOT40 acima do nível crítico deviam ser reduzidos para um terço do valor de 1990; (ii) a exposição de ozono não devia exceder um limite de 20 000 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) h durante o verão. O primeiro objetivo foi cumprido

por todos os países europeus, exceto Portugal e Espanha. Já o segundo objetivo ainda não foi atingido na maioria da Europa (EEA, 2016).

A vegetação é simultaneamente uma fonte de precursores e um consumidor de ozono. Emite precursores de ozono, como compostos orgânicos voláteis (COV) e óxidos de azoto, e remove ozono através da absorção pelos estomas, por deposição seca. A assimilação de ozono gera outras espécies que causam *stress* oxidativo na planta, que por sua vez causa uma diminuição da fotossíntese e da acumulação de biomassa (Ainsworth *et al.*, 2012). Este mecanismo leva a um aumento da suscetibilidade a doenças, diminuição do crescimento e da capacidade reprodutiva das plantas e à perda de biodiversidade. Assim, os níveis elevados de ozono podem conduzir à redução de campos agrícolas e à deterioração da qualidade e, consequentemente, à perda de produtividade das culturas agrícolas. Estes efeitos podem conduzir a perdas económicas de grande importância (Avnery *et al.*, 2011a; Booker *et al.*, 2009; Fuhrer, 2009; Pleijel *et al.*, 2004; Van Dingenen *et al.*, 2009).

A assimilação de ozono pelos estomas está dependente de vários fatores ambientais, tais como a temperatura, precipitação, concentração de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera e disponibilidade de azoto (Ainsworth *et al.*, 2012). Todavia, em condições meteorológicas muito quentes e secas, que proporcionam níveis elevados de ozono, o fluxo estomático é mínimo (Emberson *et al.*, 2000).

Ao estudar os efeitos do O₃ na vegetação é necessário contemplar não só as concentrações de ozono, que determinam a exposição das culturas, mas também a deposição de ozono na vegetação, que condicionam o fluxo de ozono, ou seja, a entrada do ozono via estomas (Pleijel *et al.*, 2007).

1.2. A Região Demarcada do Douro

A RDD é a região vitivinícola demarcada e regulamentada mais antiga do mundo. Foi criada em 1756 quando o Marquês de Pombal instituiu a Companhia Geral da Agricultura das Vinhas do Alto Douro. Em 2001, o Alto Douro Vinhateiro foi classificado pela Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO, na sigla inglesa) como Património Mundial da Humanidade, pela sua “paisagem cultural, evolutiva e viva”. Situada no nordeste de Portugal, na bacia hidrográfica do Douro, a Região Demarcada do Douro abrange 21 concelhos dos distritos de Bragança, Vila Real, Guarda e Viseu (Bateira *et al.*, 2011), encontrando-se dividida em 3 sub-regiões: o Baixo Corgo, o Cima Corgo e o Douro Superior. Na Figura 1.5, é apresentada a localização e a delimitação da Região Demarcada do Douro.

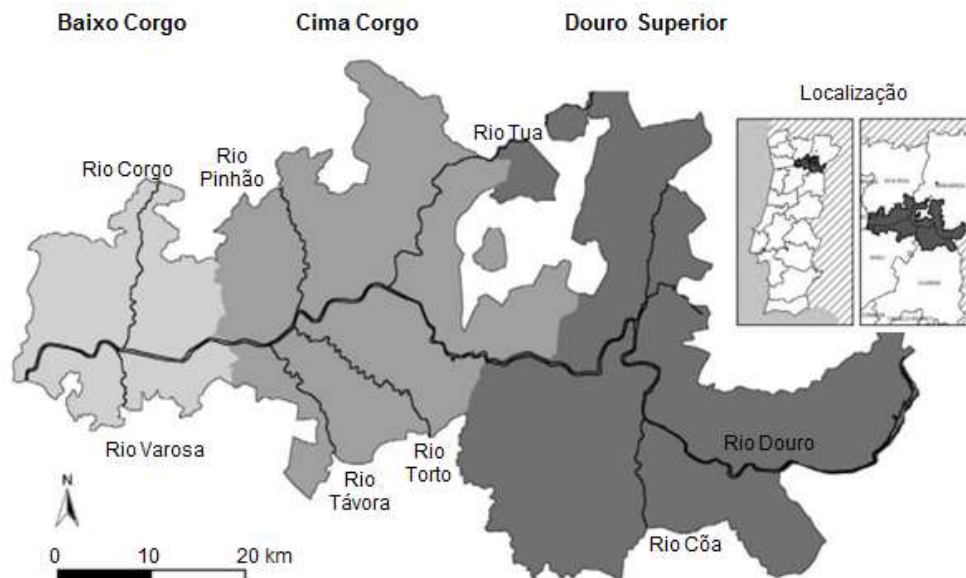


Figura 1.5 – Limite da Região Demarcada do Douro (Adaptado de Andresen *et al.*, 2004).

O clima particular da RDD deve-se à sua localização em vales profundos, onde as montanhas servem de barreira à penetração de ventos húmidos de oeste. Estas condicionantes proporcionam à região invernos muito frios e verões muito quentes e secos. Com uma temperatura média durante o ciclo vegetativo de 17,8°C, a região cumpre as condições gerais que determinam uma aptidão climática para a viticultura (12-22°C) [URL1] (Jones, 2013; Santos *et al.*, 2011). A precipitação, distribuída assimetricamente, decrece no sentido Baixo Corgo – Douro Superior e apresenta uma mediana anual de 950 mm (Jones, 2013). A Figura 1.6 apresenta a distribuição espacial da precipitação média anual na RDD.

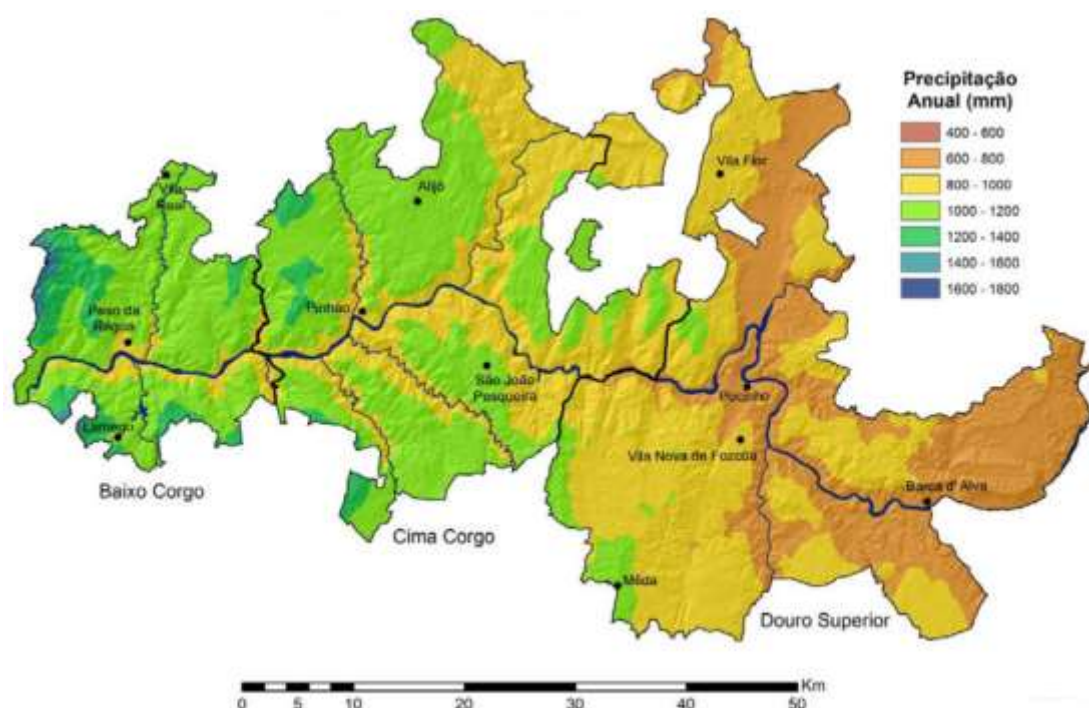


Figura 1.6 – Precipitação média anual (mm) na Região Demarcada do Douro entre 1950-2000 (Jones, 2013).

As três sub-regiões diferem substancialmente em termos climáticos, o Douro Superior apresenta o clima mais mediterrânico, enquanto que nas restantes sub-regiões é visível a influência do oceano atlântico. O Baixo Corgo, embora seja a sub-região mais pequena é a que detém a maior área de vinha, sendo também considerada a região mais fértil, devido à elevada precipitação e à natureza da rocha-mãe (Magalhães, 2012). O Cima Corgo é caracterizado por um clima húmido a seco, com moderado excesso de água no inverno. O Douro Superior é a maior das sub-regiões, mas a que apresenta menor percentagem de área cultivada de vinha, devido ao seu clima semi-árido.

A Região engloba 250 mil hectares de superfície total, com 45 mil hectares de vinha para produzir dois tipos de vinhos: Porto e Douro (IVV, 2016). Na Tabela 1.1 é apresentada a área relativa de cada sub-região e a respetiva ocupação de vinha.

Tabela 1.1 - Caracterização das Sub-Regiões em termos de área ocupada por vinha (Adaptado de [URL 1])

Sub-Região	Área (ha)	% da Área Total	Área com vinha (ha)	% Área com vinha
Baixo Corgo	45.000	18	14.501	32,2
Cima Corgo	95.000	38	20.915	22,0
Douro Superior	110.000	44	10.197	9,3
Total	250.000		45.613	18,2

De modo geral, durante o período vegetativo, crescimento e maturação, a videira é uma espécie sensível à temperatura, precipitação e humidade. A produção de vinho está bastante dependente das condições meteorológicas. Eventos extremos de precipitação e ondas de calor são conhecidos por terem impactos significativos na produtividade e qualidade da vinha (Santos *et al.*, 2013). Vários autores estudaram o efeito destas variáveis num cenário de alteração climática (e.g. Malheiro *et al.*, 2010; Santos *et al.*, 2011), no entanto não consideraram o impacto de poluentes atmosféricos, como o ozono (O₃), cujos níveis, num cenário de alteração climática poderão aumentar, afetando a produção vitícola (Fuhrer, 2009).

1.3. Objetivo e metodologia

Este estudo tem como objetivo avaliar o risco de exposição ao ozono da vinha duriense, estimando concentrações e deposição de ozono no vale do Douro. Como o verão na região do Douro é caracterizado por ser muito quente e seco (Carvalho *et al.*, 2010a), condições associadas a elevados níveis de ozono, é importante conhecer a distribuição espaço-temporal do ozono na camada mais baixa da troposfera e perceber os efeitos que pode provocar nas vinhas durienses. Este trabalho é de grande interesse para o setor da agricultura, dada a relevância da vinha duriense e os potenciais efeitos negativos do ozono. Na Figura 1.7 encontra-se esquematizada a metodologia adotada neste trabalho.

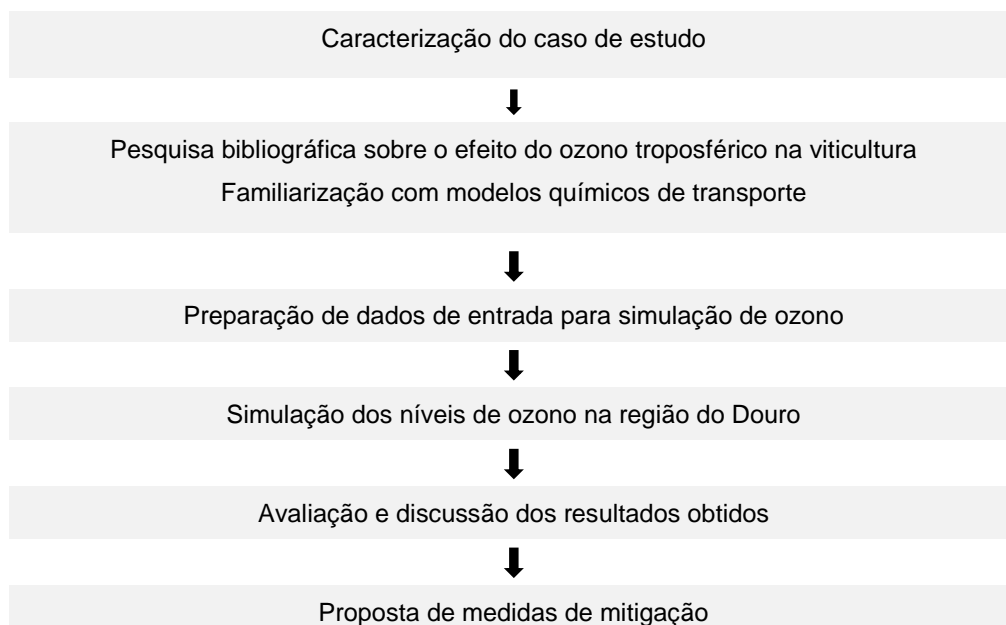


Figura 1.7 – Representação esquemática da metodologia adotada no presente trabalho.

O trabalho realizado está descrito nos próximos cinco capítulos. No capítulo dois é apresentada uma revisão de literatura relativa aos efeitos do ozono troposférico na vinha. O terceiro capítulo aborda o conceito de modelação da qualidade do ar, explicando-se o funcionamento base do

modelo CHIMERE, modelo escolhido para a realização deste estudo, assim como a sua aplicação e validação. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no capítulo quatro. Por fim, as conclusões do estudo e sugestões de trabalho futuro são indicadas no capítulo cinco.

Este trabalho insere-se no plano de atividade do projeto de investigação DOUROZONE (PTDC/AAG-MAA/3335/2014; POCI-01-0145-FEDER-016778).

2. Efeitos do ozono troposférico na vinha

Os danos provocados pelo ozono na vegetação têm sido reconhecidos e estudados há várias décadas. Heck *et al.* (1982) estimaram que 90% da perda de produtividade provocada pela poluição atmosférica nos Estados Unidos resulta da exposição ao O₃. Holland *et al.* (2006) realizaram um estudo em 47 países europeus e concluíram que o ozono é responsável por perdas económicas no valor de 6,7 biliões de euros. Nas florestas da Suécia, Karlsson *et al.* (2005) estimaram um prejuízo de aproximadamente 40 milhões de euros anuais. Mills *et al.* (2011) demonstraram que, em 2000, os efeitos do ozono resultaram em perdas de 27 milhões de toneladas de grãos de trigo. Avnery *et al.* (2011a) determinaram que, em 2030, o ozono pode ser responsável por uma redução de 10% da produção de cereais na União Europeia.

Atualmente, o ozono é considerado o poluente atmosférico que mais danifica a vegetação e os seus impactos não podem ser ignorados (U.S. EPA, 2006a; Feng *et al.*, 2008; Fuhrer, 2009; Mauzerall & Wang, 2001). Os efeitos fisiológicos da absorção de ozono manifestam-se através da redução da fotossíntese, aumento do envelhecimento ao nível celular e danos nos processos reprodutivos. A exposição ao O₃ afeta tanto o crescimento das plantas como o rendimento das culturas (Black *et al.*, 2000).

2.1. O efeito fitotóxico

A absorção de O₃ pelas plantas é um processo complexo, que envolve a deposição do O₃ no ar ambiente na canóia da vegetação, por fluxo turbulento, e a sua absorção pelas superfícies e folhas.

A deposição de ozono é controlada por três processos principais: (i) transporte dos poluentes desde a atmosfera até à superfície do recetor, por difusão turbulenta ou advecção; (ii) transporte através da camada laminar adjacente à superfície de deposição, por um processo dependente do tipo e forma da superfície de deposição; (iii) interação entre os poluentes e a superfície por absorção (U.S. EPA, 2006b). De acordo com estes três processos, Wesely (1989) descreveu o fenómeno da deposição seca através de um modelo conceptual de resistências, representado na Equação 1.

$$v_d(m\ s^{-1}) = \frac{1}{R_a + R_b + R_c} \quad \text{Eq (1)}$$

onde,

v_d – velocidade de deposição seca ($m\ s^{-1}$)

R_a – resistência aerodinâmica ($s\ m^{-1}$)

R_b – resistência da camada quasi-laminar ($s\ m^{-1}$)

R_c – resistência da canópia ($s\ m^{-1}$)

A deposição seca é uma função da velocidade de deposição e da concentração do poluente, como descreve a Equação 2.

$$F_d(\mu g\ m^{-2}\ s^{-1}) = -v_d [O_3] \quad \text{Eq (2)}$$

onde,

F_d – deposição seca ($\mu g\ m^{-2}\ s^{-1}$)

v_d – velocidade de deposição seca ($m\ s^{-1}$)

$[O_3]$ – concentração de ozono ($\mu g\ m^{-3}$)

Uma representação esquemática do processo de deposição seca, incluindo as diferentes resistências a considerar, é apresentada na Figura 2.1.

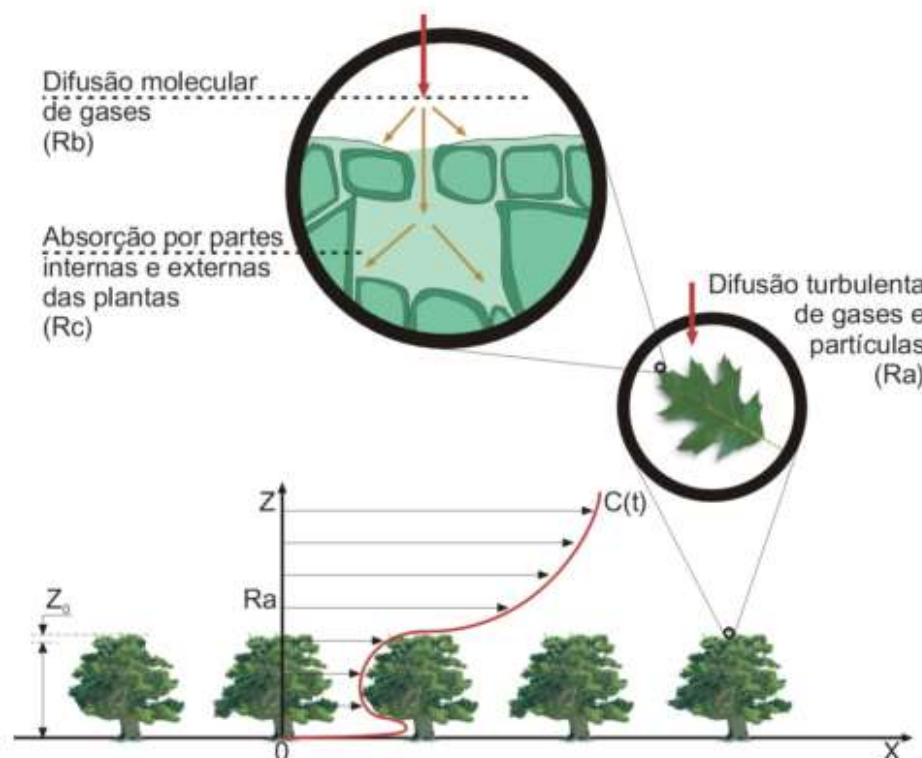


Figura 2.1 – Principal princípio da deposição seca de um gás. O modelo estima três resistências, a deposição ocorre se a soma de todas essas resistências for baixa (Valinhas, 2000).

A concentração de O₃ na canóia da vegetação é influenciada por fatores ambientais como a luz, temperatura e velocidade do vento e pela concentração de NO_x e COV. A estrutura da própria canóia e o tipo de solo também podem ser fatores importantes (Coe *et al.*, 1995; Wang *et al.*, 1995).

Para estimar a resistência aerodinâmica (R_a) é necessário ter em consideração a difusão turbulenta, que depende de parâmetros de turbulência como o comprimento de Monin-Obukhov (L), a velocidade tangencial (u_x) e a altura de rugosidade (z₀). Quanto maior for a turbulência atmosférica, mais eficiente será o transporte de gases para um dado recetor. A resistência na camada quasi-laminar (R_b) é dominada pela difusão molecular e a resistência da canóia (R_c) está relacionada com a solubilidade em água das espécies.

A resistência R_c aplica-se apenas a espécies gasosas e o seu cálculo baseia-se na fórmula de Erisman *et al.* (1994) e nos desenvolvimentos incluídos no modelo EMEP (*European Monitoring and Evaluation Programme*) (Emberson *et al.*, 2000; Simpson *et al.*, 2012; Simpson *et al.*, 2003). A Equação 3 representa o cálculo de R_c. R_c é influenciada por várias outras resistências que contabilizam principalmente os processos estomáticos e superficiais, dependentes do tipo de uso do solo e da estação do ano.

$$R_c = \frac{1}{G_c} \quad \text{Eq (3)}$$

em que,

$$G_c = LAI g_{sto} + G_{ns}$$

onde,

G_c – condutividade da canóia (mmol m⁻² s⁻¹)

LAI – índice de área foliar (*Leaf Area Index*) (m²m⁻²)

g_{sto} – condutividade estomática (mmol m⁻² s⁻¹)

G_{ns} – condutividade não estomática (mmol m⁻² s⁻¹)

A absorção foliar é controlada pela camada limite da folha e pelo estoma, que juntos determinam a condutividade foliar (U.S. EPA, 2006b). Os estomas são poros situados na epiderme das folhas, cuja função é promover as trocas gasosas entre o ar exterior e o interior da folha (Mauzerall e Wang, 2001).

Para provocar o *stress* foliar, o ozono terá de passar por três processos que devem ocorrer de forma sequencial ao nível da folha: (i) o ozono deve dissolver-se na água que cobre as paredes celulares para de seguida ser absorvido pela folha; (ii) o O₃, e possível(s) produto(s) de reação na fase aquosa, devem reagir nas superfícies celulares; (iii) o(s) produto(s) de reação do O₃ movimentam-se na célula com transformação enzimática ou química desses produtos (Heath, 1980).

Uma vez no interior da folha, o ozono reage com componentes da parede celular e da membrana plasmática, não permanecendo muito tempo nos espaços intercelulares (Laisk *et al.*, 1989). O núcleo e o cloroplasto são dois dos organelos mais afetados pelo ozono, o que conduz a alterações no metabolismo da planta (Sandermann, 1996).

Em resumo, a condição prévia para que o O_3 afete a função da planta é a sua entrada, via estomas, e a sua absorção, através da água que reveste as paredes celulares do mesófilo. A captação de O_3 é controlada principalmente pelo fluxo estomático, variando em função da abertura do estoma e da concentração ambiente de O_3 (Emberson *et al.*, 2000; Mauzerall & Wang, 2001).

O estoma abre e fecha em resposta à pressão interna de duas células guarda que o rodeiam. Este mecanismo está diretamente ligado ao transporte de íons potássio. Quando o potássio entra nas células guarda, por transporte ativo, aumenta a pressão osmótica nestas células, levando à entrada de água por osmose (células guarda túrgidas) e o estoma abre. Quando o potássio sai da célula, por difusão simples, diminui a pressão osmótica nestas células, levando à saída de água por osmose (células guarda plasmolisadas) e o estoma fecha. A Figura 2.2 e a Figura 2.3 representam a estrutura celular das folhas e dos estomas, respetivamente.

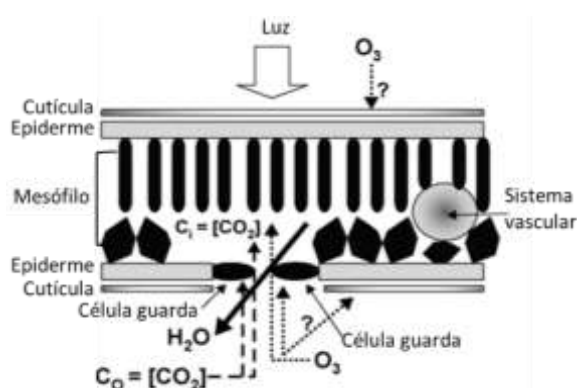


Figura 2.2 - Corte transversal da folha. A luz que impulsiona a fotossíntese incide sobre a superfície superior da folha. O dióxido de carbono e o O_3 entram através dos estomas na superfície interna da folha, enquanto o vapor de água sai (transpiração) (adaptado de U.S. EPA, 2006b).

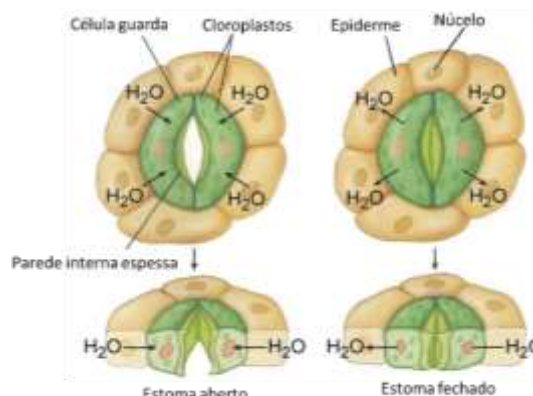


Figura 2.3 – Representação esquemática dos estomas e do controle de água via células guarda [URL 2].

As células guarda controlam a perda de água, fechando em dias quentes, secos ou ventosos e abrindo quando as condições são mais favoráveis à troca gasosa. Os estomas abrem em resposta à luz e fecham em resposta à diminuição da humidade e ao aumento da concentração de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera e de outros poluentes, como o O_3 (Pellegrini *et al.*, 2015). Segundo Emberson *et al.* (2000), os fatores mais importantes na limitação da captação

de ozono pelas plantas, são o déficit de pressão de vapor (VPD), o déficit de humidade do solo e a fenologia.

As plantas são capazes de se proteger dos danos provocados pela exposição ao O_3 através de espessos filmes protetores da epiderme (cutículas), fechando os estomas, ou através de um processo denominado de desintoxicação do ozono. A desintoxicação ocorre quando a planta produz antioxidantes que reagem com o O_3 , protegendo assim o tecido celular. Espécies com elevado potencial de desintoxicação mostram uma relação menor entre a absorção estomática de O_3 e a resposta da planta (Castagna e Ranieri, 2009; Musselman *et al.*, 2006).

Os mecanismos de defesa das plantas incluem a capacidade da planta para limitar a entrada de O_3 no tecido vegetal e para eliminar o O_3 após a entrada na folha. Para prever adequadamente os impactos da vegetação associados ao O_3 , é necessário examinar tanto a absorção de O_3 quanto a desintoxicação das plantas (Grünhage *et al.*, 2004).

Os mecanismos de defesa da planta podem conduzir a uma redução da fotossíntese, no caso do fecho do estoma, ou à diminuição de carboidratos usados no processo de desintoxicação (Mauzerall e Wang, 2001). O mecanismo de resposta depende da concentração de O_3 , das condições ambientais e do estado de desenvolvimento da planta (Musselman *et al.*, 2006).

Em estudos dose-resposta deve considerar-se a dose efetiva, que consiste na combinação do fluxo de O_3 e dos mecanismos de desintoxicação, para fazer previsões adequadas do efeito na planta. Caso contrário, os modelos usados neste tipo de estudos sobrestimam os efeitos do O_3 . Na Figura 2.4 é apresentada uma síntese da sequência de processos que levam o ozono a provocar danos nas plantas.

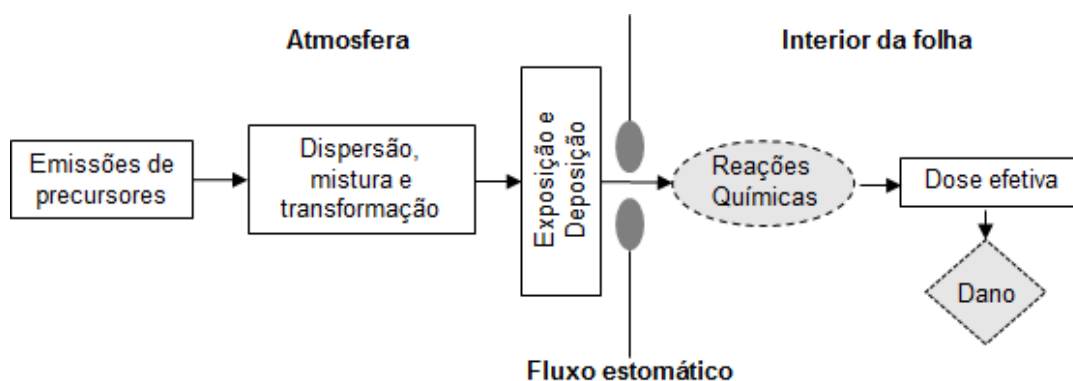


Figura 2.4– Esquema síntese dos processos que levam o ozono a provocar danos nas plantas (adaptado de Fuhrer, 2009).

Em resumo, os efeitos do ozono sobre as plantas dependem da sua absorção através dos estomas, que é influenciada pela concentração de ozono à superfície da folha (exposição) e

pela condutividade estomática. A exposição resulta da formação de ozono, do transporte atmosférico e da difusão turbulenta na camada limite. A dose efetiva, que causa danos aos componentes celulares, depende da taxa das reações com biomoléculas (Fuhrer, 2009).

A resposta das plantas vasculares ao O₃ pode ser vista como o culminar de uma sequência de eventos físicos, bioquímicos e fisiológicos. No entanto, o conhecimento claro sobre as alterações bioquímicas que ocorrem dentro das células das folhas após a entrada de O₃ e como estas alterações interagem para produzir respostas da planta não é ainda suficiente (Grünhage *et al.*, 2004; Massman, 2004).

2.2. Avaliação da exposição ao ozono

O primeiro estudo global sobre os impactos do ozono nas culturas surgiu em 1980 com o *National Crop Loss Assessment Network* (NCLAN), promovido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EUA) (U.S EPA, na sigla inglesa) para dar resposta à necessidade de determinar relações dose-resposta para espécies de importância económica. De acordo com Heck *et al.* (1984) este projeto teve como principais objetivos: (i) definir a relação exposição-resposta, usando o rendimento da colheita como métrica de avaliação da resposta; (ii) avaliar as consequências económicas da perda de rendimento; (iii) melhorar a compreensão da relação causa-efeito, que determina a resposta da vegetação à poluição.

Na década de 1980, vários países europeus procuravam uma base científica aceitável para conceber estratégias de controlo para reduzir a poluição atmosférica regional e transfronteiriça. Na Convenção sobre Poluição Atmosférica Transfronteira de Longo Alcance foi acordado adotar a abordagem de Nível Crítico (NC) para O₃. O Nível Crítico é um nível fixado com base em conhecimentos científicos, acima do qual podem verificar-se efeitos nocivos diretos em recetores como árvores, outras plantas ou ecossistemas naturais, mas não nos seres humanos (Diretiva 2008/50/EC).

2.2.1. Métricas de avaliação

As métricas para avaliar os efeitos do ozono troposférico na vegetação tiveram origem na necessidade de relacionar o risco com algo quantificável, que possa ser mapeado, e assim poder contribuir para o desenvolvimento de uma estratégia de controlo de emissões. Inicialmente, foram utilizados parâmetros baseados na concentração, como a média das concentrações horárias durante um período definido. Posteriormente, os dados de concentração média horária foram utilizados em indicadores de exposição cumulativa e, mais recentemente, em modelos de fluxo estomático.

Tradicionalmente, as métricas de avaliação dos efeitos do ozono na vegetação estão relacionadas com as concentrações de ozono. O indicador AOT40 (expresso em $(\mu\text{g}/\text{m}^3)\cdot\text{h}$), por exemplo, baseia-se na soma da diferença entre as concentrações horárias superiores a $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (40 ppb) e o valor $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ num determinado período, utilizando apenas os valores horários medidos diariamente entre as 08:00 horas e as 20:00 horas de cada dia (Equação 4) (Diretiva 2008/50/EC). Nos Estados Unidos é usual recorrer ao cálculo dos indicadores SUM06 e W126. O primeiro é o somatório de todas as concentrações horárias acima de 60 ppb (Equação 5) (Mauzerall e Wang, 2001). O indicador W126 é a soma das concentrações horárias, durante as horas do dia (08:00 às 19:00 horas), multiplicada por uma função ponderada, que pesa preferencialmente as concentrações mais elevadas (Equação 6). O W126 é calculado para todo o ano, mas apenas os 3 meses com o valor mais elevado são selecionados para a média final, que é feita com base em dados de 3 anos consecutivos (Lefohn e Musselman, 2012).

$$AOT40 = \sum_{i=8h}^{20h} [O_3] - 80, \quad \text{para } [O_3] \geq 80 \mu\text{g}/\text{m}^3 \quad \text{Eq (4)}$$

$$SUM06 = \sum_{i=1}^n [O_3]_i, \quad \text{para } [O_3] \geq 60 \text{ ppb} \quad \text{Eq (5)}$$

$$W126 = \sum_{i=8h}^{19h} [O_3]_i \left[\frac{1}{1 + 4403 \cdot e^{-(126 \cdot [O_3]_i)}} \right] \quad \text{Eq (6)}$$

Identificar um indicador de exposição cumulativa ótimo, para todas as espécies de plantas e todas as condições, não parece ser possível devido à falta de informação disponível para avaliar o desempenho dos indicadores de exposição e devido às diferentes respostas das plantas O_3 .

No âmbito do *United Nations Economic Commission for Europe* (UNECE) (CLRTAP, 2004), foram sugeridas duas métricas principais para avaliar o risco de dano ao ozono, à escala regional: o índice AOT40 e o índice que estima a quantidade de ozono que entra através dos estomas, POD_Y (*Phyto-toxic Ozone Dose*). O POD_Y calcula o fluxo estomático máximo acumulado, acima do limiar de Y, ao longo de um dado período de tempo (Equação 7).

$$POD_Y = \int \max (F_{st} - Y, 0) dt$$

onde,

Eq (7)

F_{st} – fluxo estomático ($nmol\ m^{-2}\ s^{-1}$)

O valor limite Y, atualmente considerado para culturas agrícolas (representado pelo trigo) é de $6\ nmol\ m^{-2}\ s^{-1}$ (POD_6), por área de folha (PLA, sigla inglesa).

A abordagem baseada no fluxo estomático relaciona o risco com a dose de ozono absorvida, através do uso de modelos de condução estomática, enquanto a abordagem AOT40 relaciona o risco com a exposição ao ozono (Simpson *et al.*, 2007). No presente trabalho, o indicador usado para avaliar o risco de exposição foi o indicador AOT40, pois é o indicador estabelecido na legislação europeia para responder ao objetivo de proteção da vegetação às concentrações elevadas de O_3 , acumuladas durante a época de crescimento (de maio a julho).

A vantagem da abordagem AOT40 é a sua simplicidade, pois apenas são necessárias as concentrações de ozono para a sua determinação. No entanto, a concentração de ozono que deve ser utilizada para calcular o AOT40 é a do topo da canópis vegetal. Estimar o ozono a esta altura a partir de medições, que são tipicamente feitas em campos abertos, requer a aplicação de vários fatores de correção que implicam medições e suposições adicionais. Por razões práticas, muitos estudos utilizam concentrações a outros níveis de altura, por exemplo 3 m, que é uma altura típica de medições de ozono (Simpson *et al.*, 2007).

Atualmente é consensual que a quantificação do fluxo estomático de ozono é a abordagem que melhor representa a resposta das plantas aos efeitos do ozono, devendo utilizar-se a dose interna, em vez da exposição, nas avaliações de risco (Ashmore *et al.*, 2004; Karlsson *et al.*, 2004). Nas Figura 2.5 e Figura 2.6 são apresentados mapas de AOT40 e de fluxo estomático, respetivamente.

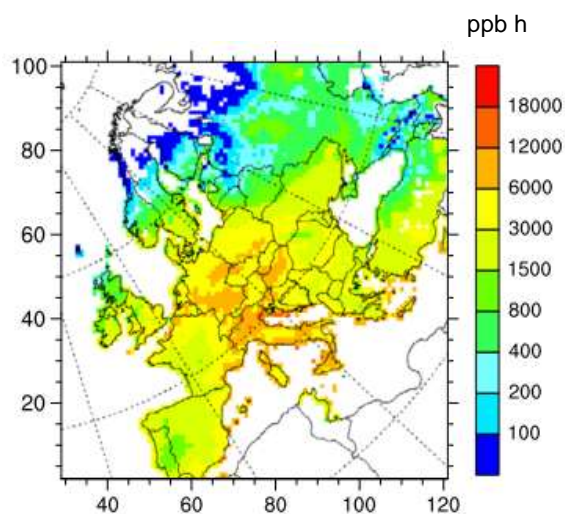


Figura 2.5 – Mapa de AOT40 (ppb h) para a Europa no ano 2000 (Simpson *et al.*, 2007).

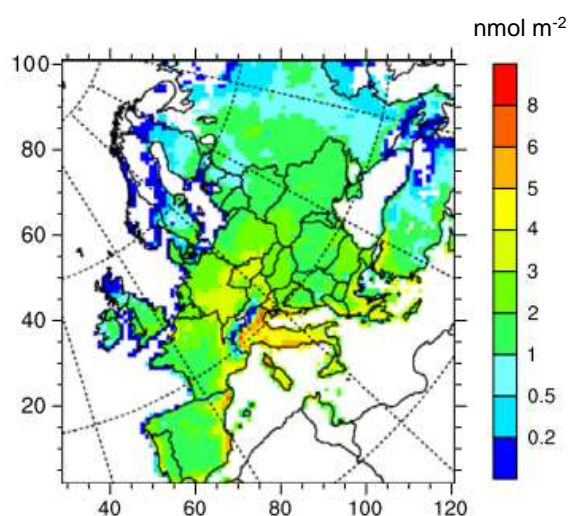


Figura 2.6 - Mapa de POD₆ (nmol m⁻²) para a Europa no ano 2000 (Simpson *et al.*, 2007).

Os mapas reforçam as diferenças entre as metodologias, nomeadamente ao nível da distribuição geográfica. Em regiões onde concentrações elevadas de ozono estão associadas a condições meteorológicas quentes e muito secas, o fluxo estomático de ozono é mais reduzido, já que a vegetação tenderá a reduzir as aberturas dos estomas para limitar a perda de água (Ashmore *et al.*, 2004). Por exemplo, no Norte da Europa as concentrações de O₃ são mais baixas do que na Europa meridional e central, mas o potencial de absorção de O₃ é maior, devido aos níveis mais elevados de humidade (Emberson *et al.*, 2000; Pleijel *et al.*, 2000).

Alguns estudos indicam que a absorção de O₃ durante as horas noturnas é maior do que se pensava anteriormente (Grulke *et al.*, 2004; Massman, 2004). Musselman e Minnick (2000), na sua revisão de literatura, sugerem que um grande número de espécies exibe algum grau de condutividade estomática durante a noite. Estes estudos apontam para a necessidade de reconsiderar a exposição cumulativa ao longo de 24 horas por dia e não apenas durante o período diurno. A falta de coincidência nos padrões temporais de absorção e de concentrações máximas de O₃ no ar ambiente introduz incertezas na avaliação do impacto do O₃ sobre a vegetação.

2.2.2. Nível Crítico

Tal como referido, o nível crítico refere-se a valores a cima dos quais se podem observar impactos diretos na vegetação. Dependendo do tipo de vegetação e dos dados científicos disponíveis, são utilizados três tipos de indicadores para estabelecer e definir um NC, baseados: na exposição; na concentração de ozono modificada pelo défice de pressão de vapor; no fluxo estomacal (CLRTAP, 2015).

O conceito de AOT40 está na base da abordagem de “tipo 1”, que contempla um único valor AOT40 para cada recetor. Esta abordagem não considera fatores biológicos ou climáticos que influenciam a absorção de ozono e a resposta das plantas. Como a exposição a altos níveis de O_3 está relacionada com dias quentes e secos e nestas condições as plantas geralmente fecham os estomas, esta abordagem não representa com precisão o risco associado à exposição ao ozono. A excedência do NC de tipo 1 não significa necessariamente danos na vegetação, não sendo o grau de grandeza da excedência suficiente para estabelecer a extensão dos danos na vegetação ou o impacto económico dos danos causados (Mauzerall e Wang, 2001; Soja *et al.*, 2004). Os níveis críticos baseados na concentração são adequados para estimar o risco de danos quando os dados climáticos ou modelos de fluxo adequados não estão disponíveis. Estudos de perdas económicas não devem ser realizados com base neste tipo de indicadores (CLRTAP, 2015).

O Nível Crítico baseado em concentração modificada tem em consideração a influência do VPD sobre o fluxo estomático de ozono e é expresso em $AOT30_{VPD}$ ($\mu\text{mol mol}^{-1} \text{ h}$, concentração modificada acumulada das concentrações de ozono diurnas superiores a 30 ppb). Este indicador é usado apenas para definir o nível crítico de curto prazo para o desenvolvimento de lesões visíveis nas culturas, sendo especialmente útil para estimar efeitos em hortaliças, onde a lesão foliar reduz a qualidade e o valor de mercado.

Para diminuir a incerteza da determinação da perda de rendimento provocada pelo ozono, acredita-se que é necessária uma abordagem de “tipo 2”. Esta abordagem incorpora a quantificação de parâmetros como a disponibilidade de água, estádios fenológicos e fatores meteorológicos, que afetam o fluxo estomático (Grünhage *et al.*, 2001; Soja *et al.*, 2004). Os níveis críticos baseados em fluxos e as respetivas funções dose-resposta são adequados para quantificar os impactos à escala local e regional, incluindo os efeitos sobre a segurança alimentar, a oferta de madeira e a perda de capacidade de armazenamento de carbono. Podem ser utilizados para avaliar as perdas económicas.

Na Tabela 2.1, encontram-se sumariados os Níveis Críticos de ozono, para cada abordagem de cálculo, estabelecidos no âmbito da Convenção sobre Poluição Atmosférica Transfronteira de Longo Alcance.

Tabela 2.1 - Níveis Críticos para o ozono (CLRTAP, 2015).

Níveis Críticos baseados na concentração			
Recetor	Efeito	Indicador	Nível Crítico ($\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$)
Campos Agrícolas	Diminuição do rendimento	AOT40	6000
Campos Hortícolas	Diminuição do rendimento	AOT40	16000
Árvores Florestais	Diminuição do crescimento	AOT40	10000
Vegetação natural anual	Diminuição do crescimento	AOT40	6000
Vegetação natural peri-anual	Diminuição do crescimento	AOT40	10000
Níveis Críticos baseados na concentração modificada			
Recetor	Efeito	Indicador	Nível Crítico ($\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$)
Vegetação	Lesões visíveis na folha	AOT30 _{VPD}	320
Níveis Críticos baseados no fluxo			
Recetor	Efeito (% de redução)	Indicador	Nível Crítico mmol m^{-2}
Trigo	Rendimento dos grãos (5%)	POD ₆	1
Trigo	Peso do grão (5%)	POD ₆	2
Trigo	Rendimento proteína (5%)	POD ₆	2
Batata	Rendimento (5%)	POD ₆	5
Tomate	Rendimento (5%)	POD ₆	3
Tomate	Qualidade (5%)	POD ₆	4
Pinheiro e Bétula da Noruega	Biomassa (2%)	POD ₁	8
Bétula e Faia	Biomassa (4%)	POD ₁	4
Pastagens	Biomassa (10%)	POD ₁	2
Pastagens provisórias	Biomassa (15%)	POD ₁	6

A vinha enquadra-se na Tabela 2.1 como um campo hortícola, sendo 16000 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) h o nível fixado, acima do qual se podem verificar efeitos nocivos diretos no recetor, valor próximo ao valor limite estabelecido pela legislação europeia para a proteção da vegetação. Já os Níveis Críticos baseados em fluxo estomático, devido às especificidades de cada espécie, dizem respeito a tipos particulares de vegetação e ainda não existe um valor fixado para a vinha.

A resposta de uma determinada espécie aos efeitos provocados pelo ozono dependerá da sua sensibilidade. As relações dose-resposta variam de acordo com as espécies de plantas, fase de desenvolvimento e fatores ambientais externos que influenciam a abertura dos estomas.

Assim, utilizar o nível crítico para representar um conjunto generalizado de espécies implica grandes incertezas.

2.2.3. Estudos em *open top chambers*

A definição dos Níveis Críticos assenta no conhecimento científico mais recente sobre funções exposição ou dose-resposta. Estudos que definem este tipo de relações são realizados em ambiente controlado usando *open-top chambers* (OTC), onde as plantas são expostas a uma gama de concentrações de O₃ durante o período de crescimento. A Figura 2.7 apresenta um exemplo de OTC.

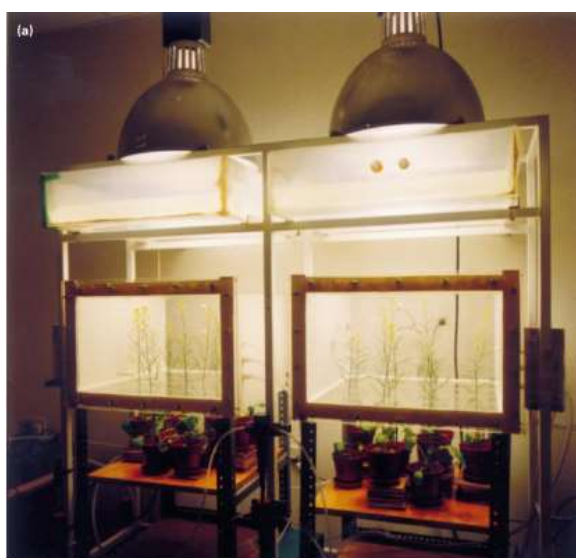


Figura 2.7 – Exemplo de *open-top chambers* emparelhadas (Black *et al.*, 2000).

Para obter resultados fiáveis, os ensaios em OTC requerem um longo período de tempo, o que os torna dispendiosos. Atualmente estes estudos são realizados, maioritariamente, para espécies associadas a grandes culturas, como a soja, o arroz, o trigo e o milho (Mauzerall e Wang, 2001; Soja *et al.*, 2004).

Apesar dos efeitos do ozono terem sido primeiramente identificados nas videiras (Richards *et al.*, 1958), existem ainda poucos estudos focados na vinha. Na Europa, o primeiro relato de danos em várias culturas de videira foi feito por Lorenzini *et al.* (1984). Posteriormente, alguns estudos foram realizados, mas para um curto tempo de exposição e com concentrações elevadas de poluentes e pouco realistas (*e.g.*, Soja *et al.*, 1997).

Os danos observados em OTC, causados pelo O₃ nas folhas da videira, incluem mudanças estruturais na cutícula e modificações anatómicas ao nível de mesófilo, que provocam manchas

visíveis na folha (Ljubesic e Britvec, 2006). Em termos de lesão visível da folha, a videira é considerada sensível ao ozono (Lorenzini *et al.*, 1984; Weinstein, 1984; Pellegrini *et al.*, 2015). A Figura 2.8 apresenta um exemplo de danos visíveis na folha, após exposição controlada ao ozono.

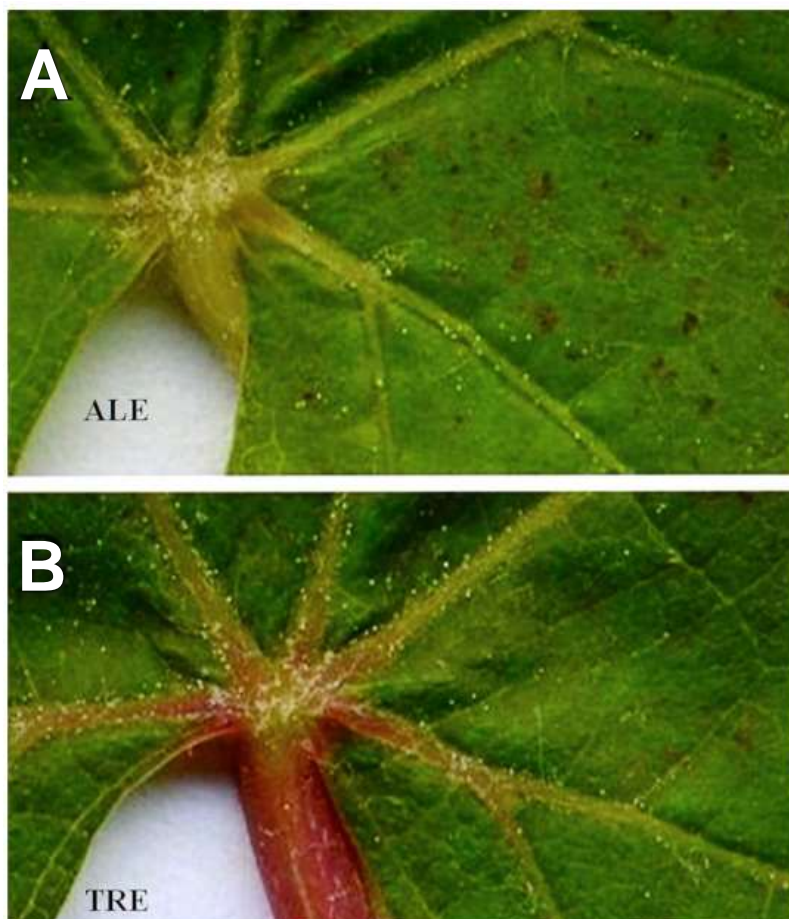


Figura 2.8 – Resposta macroscópica de duas variedades de *Vitis vinifera* (Aleatico - A), e *Trebbiano giallo* - B) à exposição ao ozono. Manchas visíveis de tecido acastanhado nas folhas de plantas fumigadas com 80 ppb de O₃ das 8:00 às 13:00 h e 40 ppb das 13:00 às 18:00 h, durante 28 dias (Pellegrini *et al.*, 2015).

Como a videira é uma cultura plurianual, os estudos sobre a sua interação com o O₃ devem considerar possíveis efeitos a longo prazo, ao nível do metabolismo de carboidratos, alocação de recursos e produção de uva (Britvec *et al.*, 2001).

Prever os efeitos do O₃ a longo prazo tem algumas limitações: (i) distinguir a resposta da planta à exposição ao O₃ das respostas que ocorrem naturalmente; (ii) falta de conhecimento sobre como a resposta da planta varia com o aumento da sua idade e tamanho (U.S. EPA, 2006a).

Musselman *et al.* (1978) realizaram um estudo ao longo de 4 anos, em OTC, que comparou o crescimento e o rendimento da vinha com e sem exposição ao ozono. As vinhas que não foram expostas ao ozono apresentaram menos lesões visíveis e mais sólidos solúveis na fruta.

Soja *et al.* (2004) realizaram uma experiência em OTC, ao longo de três anos consecutivos (oito horas por dia e cinco dias por semana), e avaliaram o efeito da exposição ao ozono em função do rendimento da cultura e das concentrações de açúcar. As Figura 2.9 e Figura 2.10 apresentam as funções exposição-resposta obtidas em função da produtividade e da quantidade de açúcar, respectivamente.

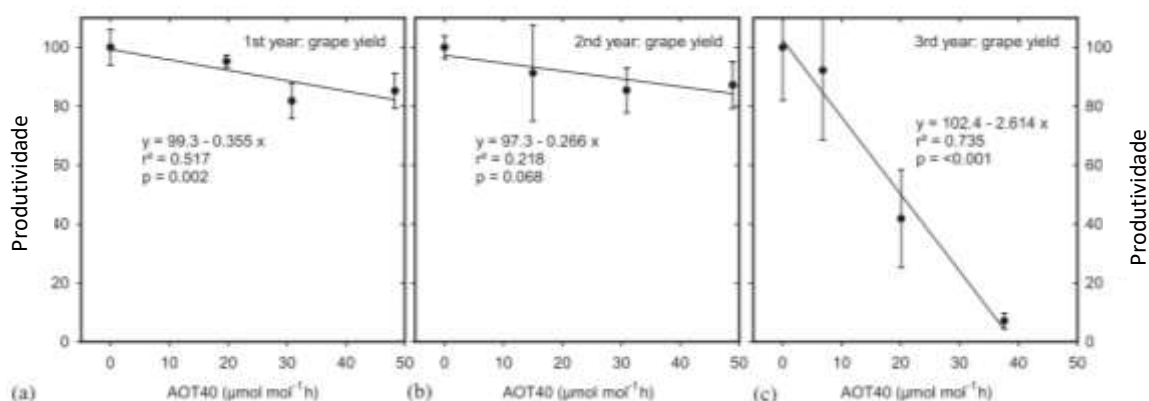


Figura 2.9 – Relação entre a produtividade da vinha e a exposição ao ozono (AOT40) entre junho e setembro, durante 3 anos (Soja *et al.*, 2004).

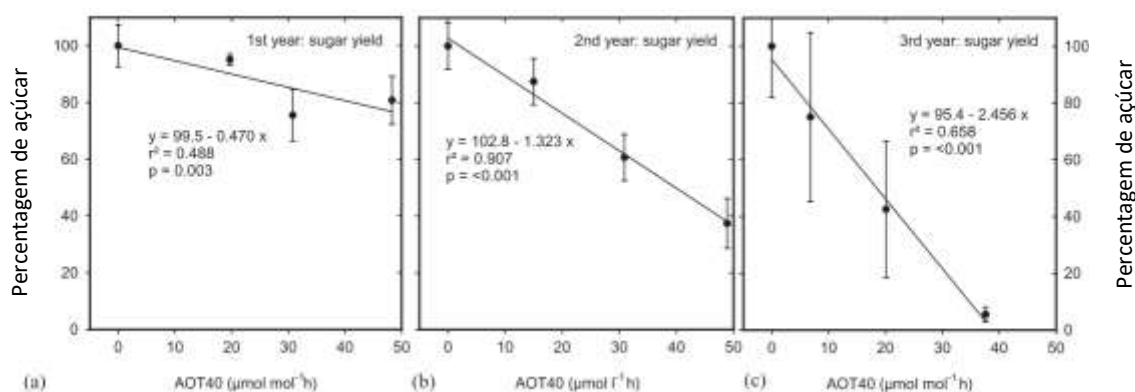


Figura 2.10 – Relação entre a produção de açúcar e a exposição ao ozono (AOT40) entre junho e setembro, durante 3 anos (Soja *et al.*, 2004).

No terceiro ano (Soja *et al.*, 2004) observaram uma redução de produtividade superior a 90%, embora este tenha sido o ano com menor exposição a O_3 . A quantidade de açúcar também diminuiu em 90% no último ano, mas este parâmetro já se encontrava bastante reduzido no segundo ano. Soja *et al.* (2004) concluíram que o potencial do desenvolvimento eficaz dos

rebentos, i.e., a produtividade da vinha, é determinada na estação de crescimento anterior (efeito acumulativo) e que a qualidade do fruto pode ser mais sensível ao ozono do que a própria produtividade.

Embora o trabalho experimental em OTC seja frequente no que diz respeito a estudos do efeito do ozono na vegetação, apresenta algumas limitações, e a tendência recente aponta para mais abordagens baseadas em estudos de campo. Atualmente, a preocupação encontra-se numa melhor quantificação dos aspetos da absorção de O_3 , para uma melhor associação entre a monitorização da exposição ambiental e a resposta das plantas (U.S. EPA, 2006b).

2.2.4. Estudos de modelação

Para além de estudos experimentais, é possível usar modelos de qualidade do ar para determinar a concentração e o fluxo de ozono, e consequentemente analisar as suas possíveis implicações na vegetação.

Emberson *et al.* (2000) desenvolveram um modelo para estimar o fluxo estomático de ozono na Europa, integrando-o no modelo de qualidade do ar EMEP. Este modelo de fluxo estomático é atualmente utilizado pelo modelo de qualidade do ar CHIMERE para o cálculo da deposição de poluentes.

Avnery *et al.* (2011a) calcularam a diminuição no rendimento global de três culturas, ao longo do ano 2000, utilizando concentrações horárias de O_3 simuladas pelo modelo de qualidade do ar MOZART-2. Recorrendo ao AOT40 e a funções exposição-resposta estabelecidas em estudos de campo, previram perdas no rendimento das culturas.

A aplicação de modelos permite avaliar parâmetros em locais onde a monitorização não é possível, fazendo com que este tipo de estudos possa ser realizado numa escala espacial mais alargada. Desta forma, a aplicação de modelos contribui para melhorar a previsão de possíveis danos nas culturas, oferecendo uma base útil para acordos internacionais sobre estratégias de redução de emissões.

Outra vantagem da aplicação de modelos é a possibilidade de realizar previsões para futuro, considerando, por exemplo, cenários de alteração climática. Alguns estudos de modelação sobre risco do ozono em clima futuro podem ser encontrados em Simpson *et al.* (2007), Feng *et al.* (2008), Fuhrer (2009) e Klingberg *et al.* (2011).

No entanto, usar modelação para avaliar o risco de exposição ao ozono acarreta ainda muitas incertezas, pois os modelos precisam de ser validados com resultados experimentais e ainda

é escassa a informação sobre funções exposição-resposta e dose-resposta para diferentes tipos de cultura.

3. Aplicação e validação do modelo **CHIMERE**

Para estimar as concentrações e deposição de ozono na Região Demarcada do Douro, aplicou-se o modelo químico de transporte multi-escala, CHIMERE. Este modelo amplamente utilizado e aceite pela comunidade científica com vários testes de validação realizados, principalmente na EU foi selecionado pois representa bem as concentrações de diversos poluentes, incluindo o ozono troposférico (Konovalov *et al.*, 2009; Monteiro *et al.*, 2005; Vautard *et al.*, 2001). O modelo CHIMERE tem sido aplicado também em vários estudos de inter-comparação focando principalmente ozono e PM10 (Loon, Van *et al.*, 2007; Solazzo *et al.*, 2012; Vautard *et al.*, 2007; Zyryanov *et al.*, 2012). Na seleção do modelo CHIMERE também foi primordial o seu módulo de deposição seca de O₃ que inclui a estimativa do fluxo estomático.

3.1. O Modelo CHIMERE

O CHIMERE é um modelo químico de transporte (CTM, na sigla inglesa), desenvolvido em França através da cooperação entre o *Institute Pierre-Simon Laplace* (IPSL), o *Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques* (LISA) e o *Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques* (INERIS). O modelo foi inicialmente desenvolvido com o objetivo de realizar previsões diárias de ozono, aerossóis e outros poluentes, assim como produzir simulações de longo prazo para cenários de controle de emissões (LMD *et al.*, 2016). Mais recentemente tem sido utilizado em estudos de impacto da poluição na saúde (Valari e Menut, 2010) e na vegetação (Anav *et al.*, 2011).

O modelo usa uma abordagem euleriana para resolver a equação da continuidade. Os modelos eulerianos consideram um referencial fixo, representando a zona de estudo como grelha tridimensional, sendo as emissões de poluentes fornecidas para cada célula da grelha. Os poluentes percorrem a grelha de acordo com o escoamento atmosférico, sendo a concentração final, em cada célula, influenciada pelas emissões, uso do solo e topografia, assim como pelas condições iniciais e reações químicas que ocorrem no seu interior (Reid *et al.*, 2007). Na Figura 3.1 é apresentada a estrutura de um modelo euleriano.

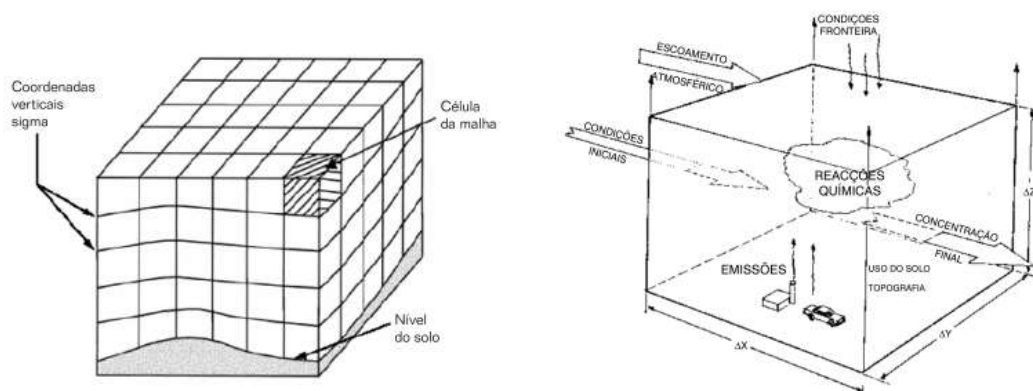


Figura 3.1 – Estrutura de um modelo euleriano (adaptado de Reid *et al.*, 2007).

Para aplicar o modelo, os dados de entrada necessários compreendem informação meteorológica, dados detalhados de emissões (antropogénicas e biogénicas) e condições fronteira, para além da caracterização fisiográfica da região (topografia e uso do solo). Os resultados obtidos compreendem campos tridimensionais de concentração e de deposição dos vários poluentes gasosos simulados pelo modelo químico (LMD *et al.*, 2016).

O manual de utilização do CHIMERE (LMD *et al.*, 2016) recomenda a utilização do modelo meteorológico de mesoescala *Weather Research and Forecasting* (WRF) [URL 3], devido a: (i) ser um modelo de última geração, com muitas melhorias recentes; (ii) o CHIMERE pode ser executado diretamente na grelha do WRF, evitando a interpolação espacial de todos os campos meteorológicos. No presente trabalho, e no âmbito do projeto DOUROZONE, os dados meteorológicos foram fornecidos pelo Departamento de Física da Universidade de Aveiro, com base em simulações com o modelo WRF. A Figura 3.2 apresenta o esquema do sistema de modelos WRF-CHIMERE adotado para este estudo.

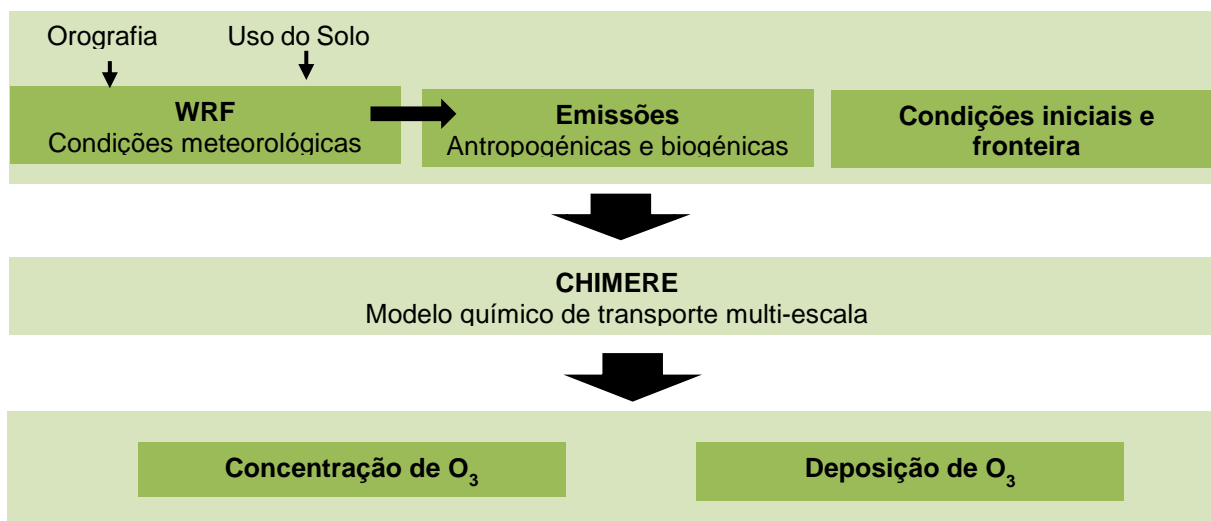


Figura 3.2 - Esquema do sistema de modelos WRF-CHIMERE selecionado para este estudo.

O modelo recorre, por defeito, a base de dados *Global Land Cover Facility* (GLCF) da Universidade de Maryland, para a caracterização do uso do solo. No entanto, neste trabalho, os dados geográficos usados derivam do modelo WRF e, portanto, a base de dados utilizada é a “*US Geological Survey*” (USGS). A USGS tem uma resolução espacial de 1 km² e contém 24 classes globais de uso do solo, definidas no *Land Cover Classification System* (LCCS) da Organizações Nações Unidas (ONU). Estas classes são agrupadas num conjunto de 9 categorias, usadas pelo CHIMERE para acelerar os cálculos da deposição seca (LMD *et al.*, 2016). As categorias aplicadas pelo modelo são apresentadas na Tabela 3.1, das categorias utilizadas a vinha enquadra-se na categoria 1, campos agrícolas.

Tabela 3.1 – Categorias de uso do solo utilizadas no modelo CHIMERE (LMD *et al.*, 2016).

Número da Categoria	Descrição
1	Campos agrícolas
2	Pastagens
3	Terreno estéril
4	Lagos, rios e albufeiras
5	Zonas urbanas
6	Arbustos
7	Florestas de folha acícula ^a
8	Florestas de folha larga
9	Oceano

^a Folhas persistentes em forma de agulhas.

As emissões antropogénicas e biogénicas são consideradas separadamente pelo modelo CHIMERE. As emissões antropogénicas utilizadas são as disponibilizadas pelo inventário de emissões EMEP [URL 4]. O inventário EMEP usa valores anuais para uma grelha com resolução de 50 x 50 km², sendo necessário o seu processamento para a aplicação do CHIMERE. O processador segue uma abordagem *top-down*, fazendo uma desagregação espacial e temporal das emissões, através de informação sobre o uso do solo e redistribuindo as emissões anuais, para cada mês e para categoria de emissão, usando os fatores de emissões sazonais disponibilizados pelo *Institute of Energy Research*. São também aplicados perfis diários de emissões para obter dados horários e por fim as emissões horárias para cada categoria são agregadas por poluente emitido.

A possibilidade de considerar emissões biogénicas é uma das opções que o modelo permite selecionar. Como o objetivo é simular concentrações e deposição de ozono na vinha, as emissões biogénicas são relevantes. Estas emissões são estimadas pelo próprio programa CHIMERE durante a simulação, recorrendo ao modelo MEGAN (Guenther *et al.*, 2006).

O modelo CHIMERE permite optar entre diferentes mecanismos químicos para a fase gasosa. O mecanismo usado neste trabalho, denominado MELCHIOR2, e é descrito por 44 espécies e cerca de 120 reações, seguindo o conceito de “operadores químicos” (Carter, 1990).

O cálculo da deposição seca no modelo CHIMERE é realizado com base no modelo de resistências de Wesely (1989), apresentado anteriormente na Equação 1. Para aplicar este modelo, o CHIMERE recorre ao modelo de fluxo estomático desenvolvido por Emberson *et al.* (2000), representado pela Equação 8.

$$g_{sto} = g_{max} f_{phen} f_{light} \max \left\{ g_{min}, (f_{temp} f_{VPD} f_{SWP}) \right\} \quad \text{Eq (8)}$$

onde,

g_{max} (mmol m⁻² s⁻¹) - condutividade estomática máxima durante o dia, considerada para uma determinada espécie.

g_{min} (mmol m⁻² s⁻¹) - condutividade estomática mínima durante o dia, considerada para uma determinada espécie.

f_{phen} f_{light} f_{temp} f_{VPD} f_{SWP} são valores entre 0 e 1 que influenciam negativamente o g_{max} . Representam, respetivamente, o efeito da idade da folha, da radiação fotossintética ativa, da temperatura, do défice de pressão de vapor e da humidade do solo.

3.2. Condições de aplicação

O modelo CHIMERE foi aplicado à Região Demarcada do Douro para o ano de 2004. Este ano foi escolhido após uma análise de dados climatológicos de 1986 a 2005, realizada no âmbito do projeto DOUROZONE, que identificou os três anos consecutivos mais quentes da série climática, 2003, 2004 e 2005. O ano selecionado foi 2004 por duas principais razões: (i) para evitar a influencia dos incêndios florestais na simulação, já que este foi o ano com menos incêndios florestais [URL 4] (Mateus e Fernandes, 2004); (ii) para ter acesso a dados monitorizados e assim validar o modelo, pois a estação de monitorização da qualidade do ar mais próxima da RDD apenas começou a medir ozono em março de 2004.

A Tabela 3.2 apresenta um resumo das opções assumidas para a simulação de diferentes processos, pelo CHIMERE.

Tabela 3.2 - Resumo das principais opções do modelo CHIMERE e metodologia utilizada

Processo	Abordagem
Meteorologia	Modelo WFR
Uso do solo	Base de dados USGS
Emissões antropogénicas	Inventário EMEP
Emissões biogénicas	Modelo MEGAN
Mecanismo químico	MELCHIOR-2
Deposição seca	Parametrização de Wesely

Foram definidos, através da técnica de *nesting*, quatro domínios de simulação para a aplicação do modelo, começando à escala europeia e terminando na Região Demarcada do Douro. Na Figura 3.3 encontra-se uma representação espacial dos domínios definidos.

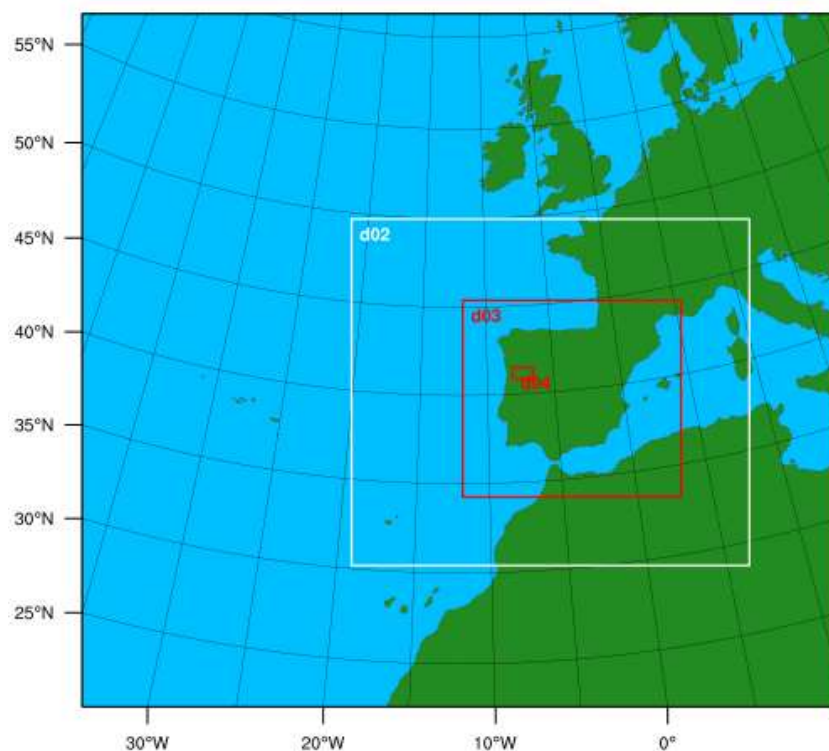


Figura 3.3 - Domínios de aplicação do modelo CHIMERE.

O Domínio 1 abrange parte da Europa e do Norte de África, com uma resolução de grelha de 81 x 81 km². O Domínio 2, com uma resolução de 27 km², compreende um pouco do Norte de África, assim como a Península Ibérica e França. O domínio seguinte foca a Península Ibérica, com uma resolução de 9 x 9 km², e por último o Domínio 4 concentra-se na RDD e tem uma resolução espacial de 1 x 1 km².

Em termos verticais, os domínios têm uma extensão de 3000 m, distribuída por 8 níveis de espaçamento desigual, mais refinado junto ao solo (com 20 m de espessura) e progressivamente mais espesso em altitude. As condições iniciais e fronteira foram atualizadas de 24 h em 24 h. No caso do primeiro domínio, as condições iniciais e fronteira provêm de dados climatológicos globais.

O modelo calculou valores horários de concentração de O₃ e NO₂ e a deposição seca de O₃, acumulada de 12 h em 12 h, ao longo do ano de 2004. Os valores calculados foram comparados com medições, para a validação da simulação, e tratados para estimativa do risco de exposição de O₃ nas vinhas da RDD.

3.3. Validação do sistema de modelação

Um modelo, como ferramenta de representação da realidade, tem sempre incertezas associadas (Chang e Hanna, 2004), sendo importante avaliar adequadamente se o modelo escolhido ou a metodologia de aplicação utilizada representa, com certo grau de confiança, a realidade.

Atualmente, a legislação Europeia considera a modelação como uma das ferramentas a ter em consideração para a avaliação da qualidade do ar. A Diretiva 2008/50/EC estabelece procedimentos de garantia de qualidade da modelação, incluindo objetivos que garantem um bom desempenho do modelo, bem como resultados fiáveis para os decisores. A Tabela 3.3 apresenta os objetivos de qualidade dos dados modelados, estabelecidos pela diretiva, na avaliação da qualidade do ar ambiente.

Tabela 3.3 - Objetivos de qualidade dos dados modelados na avaliação da qualidade do ar ambiente (adaptado da Diretiva 2008/50/EC).

Período Temporal	Incerteza do modelo (%)			
	SO ₂ , NO/NO ₂ e CO	Benzeno	PM ₁₀ /PM _{2,5} e Pb	O ₃ e NO/NO ₂ conexos
<i>Horário</i>	50	_____	_____	50
<i>Médias por períodos de 8 horas</i>	50	_____	_____	50
<i>Média diária</i>	50	_____	Ainda não definido	_____
<i>Média anual</i>	30	50	50	_____

Para o ozono e os seus precursores, considera-se cumprido o objetivo de qualidade dos dados simulados, se o nível de incerteza do modelo for menor que 50%. No caso do NO e NO₂ se se tratar de valores médios anuais esta percentagem desce para 30%.

3.3.1. Metodologia

O procedimento de validação consistiu em comparar os resultados da simulação com os valores medidos por estações de monitorização. Foram selecionadas da base de dados europeia de qualidade do ar (AirBase) [URL 5] as estações de monitorização da qualidade do ar que se encontravam em funcionamento, durante o período de simulação e num raio de 200 km da RDD. Como se trata de simulações de ozono, foram selecionadas estações de influência de fundo. A Figura 3.4 apresenta a localização das estações de monitorização selecionadas.

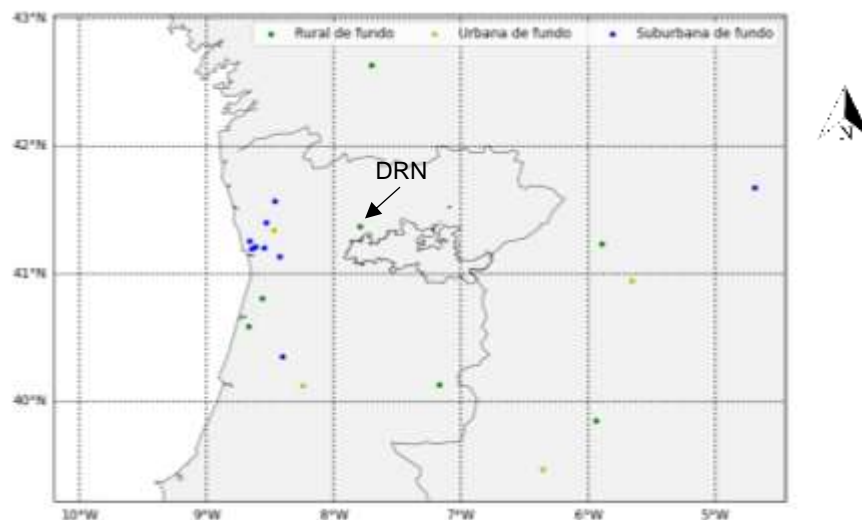


Figura 3.4 – Mapa da localização das estações de monitorização da qualidade do ar usadas na validação do modelo de qualidade do ar.

As estações de monitorização seleccionadas incluem sete estações de fundo rural, nove de fundo suburbano e quatro de fundo urbano, sendo seis delas pertencentes à rede de estações de monitorização de qualidade do ar espanhola. A Tabela 3.4 apresenta a lista de estações seleccionadas.

Tabela 3.4 - Lista das estações de monitorização de qualidade do ar utilizadas na validação do modelo.

Código	Nome	Tipo	Longitude (Graus)	Latitude (Graus)	Altitude (m)
DRN	Douro Norte	Rural	-7,795845	41,37444	1086
ERV	Ervedeira	Rural	-8,670836	40,58944	32
ES0013R	Peñausende	Rural	-5,8975	41,23889	985
ES0016R	O Saviñao	Rural	-7,704722	42,63472	506
ES1616A	Monfragüe	Rural	-5,939722	39,84917	376
EST	Estarreja/Avanca	Rural	-8,566667	40,80833	26
FUN	Fundão	Rural	-7,175286	40,13528	473
CUS	Custóias-Matosinhos	Suburbana	-8,645011	41,20083	100
ERM	Ermesinde-Valongo	Suburbana	-8,551683	41,20611	140
ES1224A	Cementerio del Carmen	Suburbana	-4,695278	41,67611	693
FRO	Frossos-Braga	Suburbana	-8,461678	41,57139	51
ILH	Ílhavo	Suburbana	-8,401402	40,35222	32
LEC	Leça do Balio-Matosinhos	Suburbana	-8,619448	41,21667	57
PER	Meco-Perafita	Suburbana	-8,423895	41,13556	25
VNF	Calendário-VN Famalicão	Suburbana	-8,534737	41,40167	120
VNT	VN Telha-Maia	Suburbana	-8,662233	41,25889	88
ES1449A	Salamanca	Urbana	-5,658333	40,94972	797
ES1615A	Cáceres	Urbana	-6,360278	39,47278	389
IGE	Instituto Geofísico de Coimbra	Urbana	-8,243897	40,1225	147
STR	Santo Tirso	Urbana	-8,474728	41,345	60

Atendendo que o objetivo é simular os níveis de concentração e deposição de ozono, a validação do modelo foi realizada para os poluentes O₃ e NO₂. Considerou-se todo o ano de 2004 e concretamente o período vegetativo da videira (abril – outubro).

Para avaliar o desempenho do modelo recorreu-se ao cálculo de vários parâmetros estatísticos, recomendados por Borrego *et al.* (2008): BIAS (Equação 9); coeficiente de correlação (r) (Equação 10); e erro quadrático médio (EQM) (Equação 11).

$$\text{BIAS} = \bar{c}_o - \bar{c}_p \quad \text{Eq (9)}$$

$$r = \frac{\sum_{i=1}^N (c_{oi} - \bar{c}_o)(c_{pi} - \bar{c}_p)}{\sqrt{\sigma_o \sigma_p}} \quad \text{Eq (10)}$$

$$EQM = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (c_{oi} - c_{pi})^2}{N}} \quad \text{Eq (11)}$$

onde,

N – número total de amostras

C_{oi} e C_{pi} – concentração observada e concentração simulada, respetivamente

σ_o e σ_p – desvio padrão dos dados observados e simulados, respetivamente

O BIAS indica o desvio existente entre as concentrações simuladas e observadas, em termos sistemáticos, permitindo tirar conclusões sobre a tendência dos erros cometidos pelo modelo; o valor ideal é zero. O fator de correlação traduz a relação linear entre as concentrações simuladas e medidas, e fornece informação sobre a qualidade da reprodução dos processos físicos e químicos atmosféricos; o valor ideal é um. O EQM indica a magnitude dos erros da simulação e o seu valor ideal é zero.

A comparação dos resultados obtidos com os valores medidos nas estações de monitorização baseou-se em dados horários. Juntamente com os parâmetros estatísticos, o modelo foi avaliado de forma qualitativa, por comparação gráfica das séries temporais e através da aplicação do *software Delta Tool* [URL 6].

3.3.2. Validação anual

Os resultados dos parâmetros estatísticos para a série anual de ozono estão compilados na Figura 3.5.

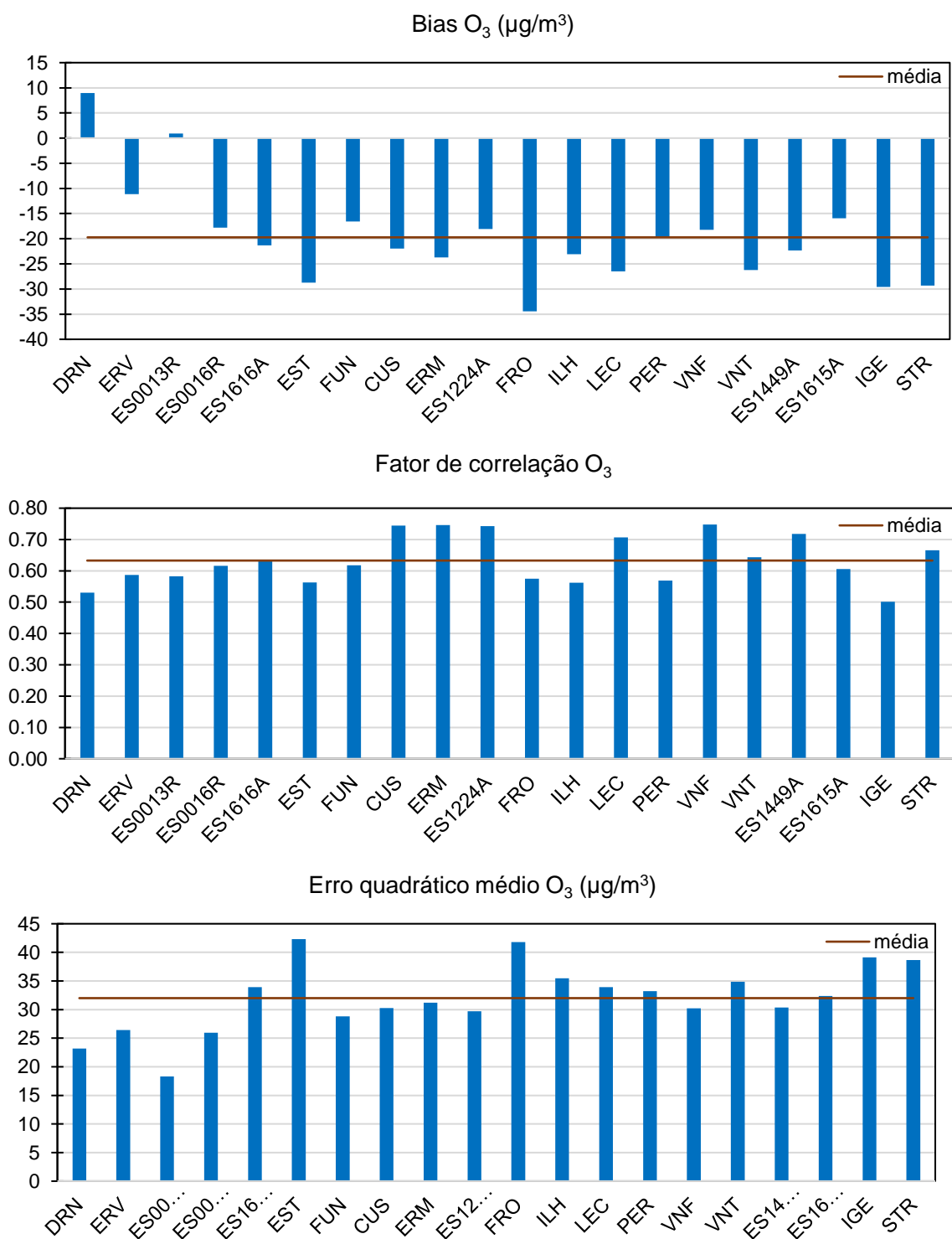


Figura 3.5 - Dados estatísticos (BIAS, r e EQM) relativos à validação de O₃ para o ano de 2004.

De forma geral, os parâmetros estatísticos revelam um desempenho adequado do modelo CHIMERE, com um BIAS médio de -19,73 µg/m³ e um fator de correlação entre 0,53 e 0,75. Os resultados obtidos para o erro quadrático médio são relativamente elevados, mas semelhantes aos obtidos por outros estudos de simulação com o modelo CHIMERE (e.g.

Monteiro *et al.*, 2005), variando entre 18,31 e 42,30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Note-se que o BIAS é maioritariamente negativo, o que indica que o modelo está sistematicamente a sobrestimar os valores medidos.

Nas estações de fundo rural verifica-se o menor fator de correlação médio (0,59); a mesma tendência pode ser encontrada em outros estudos que aplicaram o CHIMERE (Thunis *et al.*, 2012).

A estação de monitorização Douro Norte (rural de fundo) é uma estação particular, pois as concentrações de O_3 medidas nesta estação representam, em média, 30% das excedências totais do limiar de alerta observadas na rede nacional de monitorização e mais de 80% das excedências dos limiares de informação. Para avaliar as excedências e a capacidade de o modelo as representar, na Figura 3.6 é possível observar os máximos das médias octo-horárias calculadas para o ano de 2004.

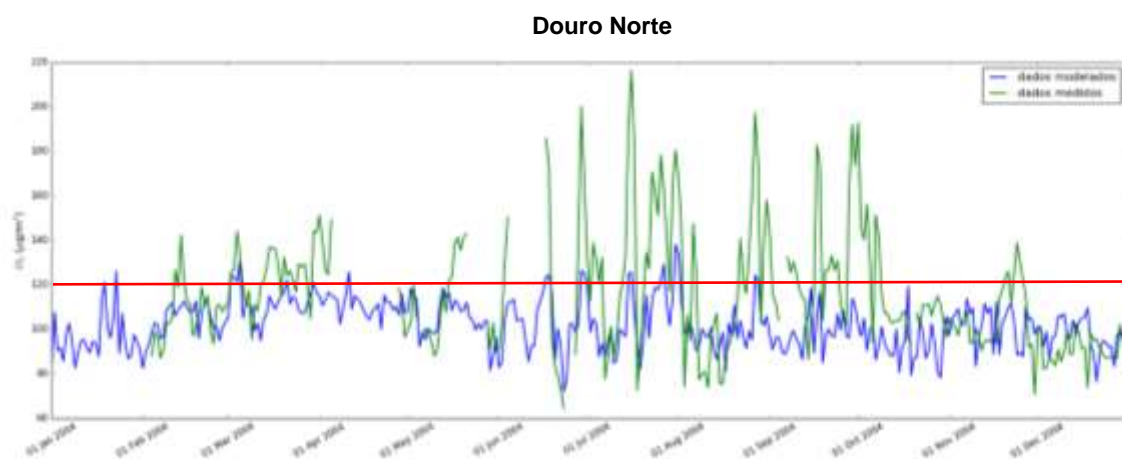


Figura 3.6 - Série temporal da média máxima diária por períodos de 8 horas para o O_3 durante o ano de 2004 para a estação Douro Norte.

A linha a vermelho representa o valor-alvo para a proteção da saúde humana ($120 \mu\text{g}/\text{m}^3$) que não deve ser excedido mais do que 25 vezes por ano civil. Este objetivo não foi atingido no ano de 2004. Apesar das falhas nos dados monitorizados, é visível que o CHIMERE consegue representar os níveis mais baixos de ozono, mas falha a estimar os picos de magnitude elevada.

A concentração medida média anual de ozono neste local é superior a $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Esse valor é particularmente alto quando comparado com os níveis médios detetados nas latitudes médias do Hemisfério Norte (Vingarzan, 2004). Esta estação é também a estação mais próxima da RDD.

A localização geográfica, altitude e extensão da influência antropogénica podem contribuir para a variabilidade dos níveis de ozono. Douro Norte, apesar de ser uma estação de fundo rural e estar localizada longe de qualquer tipo de influência antropogénica, é conhecida pelas suas inúmeras excedências, que ocorrem principalmente durante o verão. A causa desses episódios tem sido amplamente discutida em vários estudos, no entanto ainda permanecem incertezas quanto à sua origem e à dificuldade em simular as suas características (Gama *et al.*, 2009; Monteiro *et al.*, 2012, 2015).

No que diz respeito ao NO₂, os parâmetros estatísticos resultantes da análise das concentrações para o ano de 2004 estão compilados na Figura 3.7.

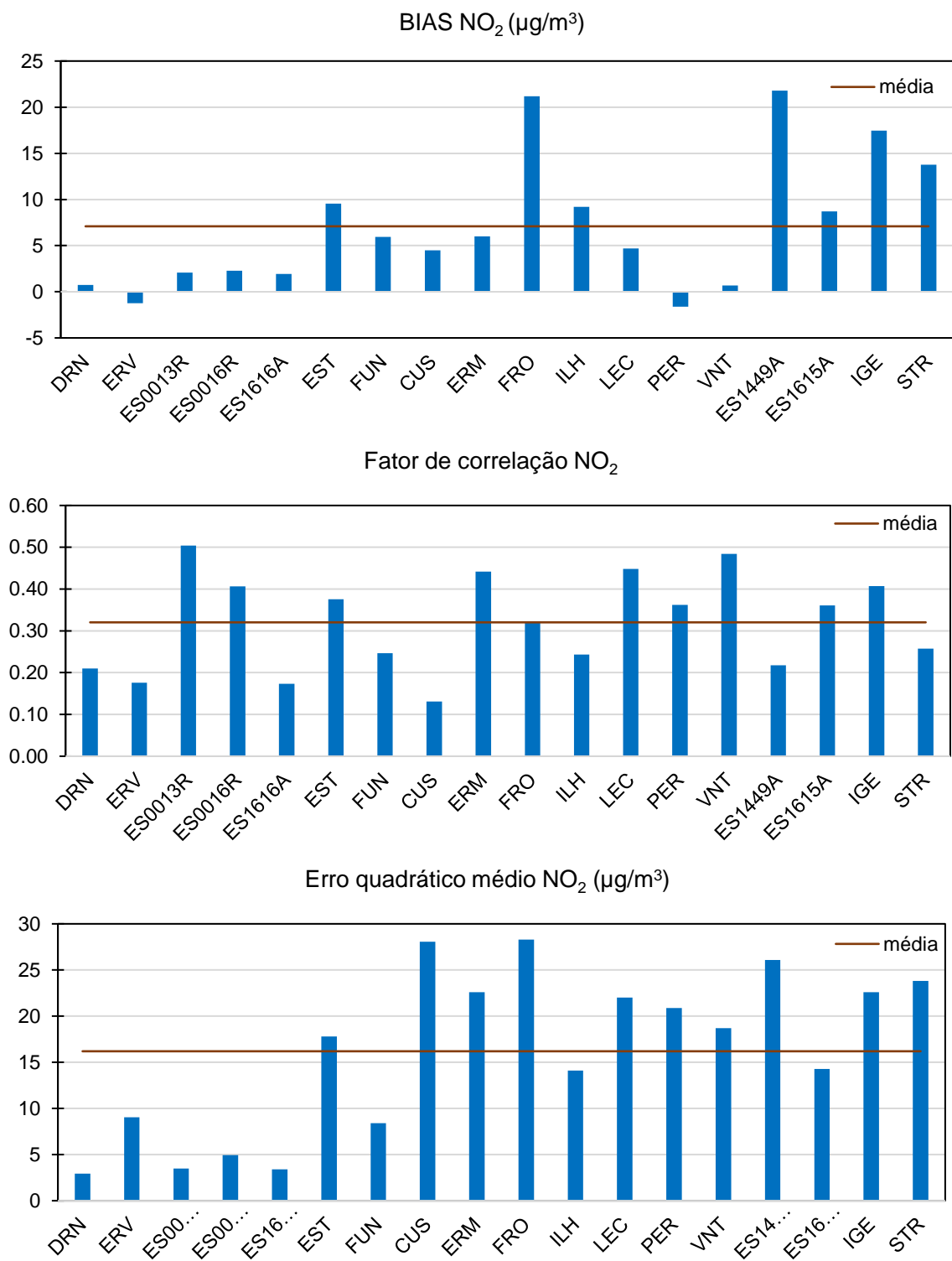


Figura 3.7 - Dados estatísticos (BIAS, r e EQM) relativos à validação de NO₂ para o ano de 2004.

Para as simulações de NO₂, existe uma grande variabilidade dos parâmetros estatísticos entre estações. Nas estações rurais, o BIAS e o EQM são muito próximos do valor ideal (zero), enquanto que nas estações suburbanas e urbanas o EQM é bastante superior. O fator de

correlação, no geral, é bastante reduzido, média de 0,34. Não obstante, os valores obtidos são semelhantes aos de outros autores (e.g. Monteiro *et al.*, 2012).

De modo geral, as simulações de NO₂ estão a subestimar os valores medidos nas estações de monitorização. As séries temporais anuais e os valores estatísticos obtidos, para ambos os poluentes e para as estações acima mencionadas são apresentadas nos Anexos A.1 e A.2.

3.3.3. Validação para o Período Vegetativo

Após analisada a série anual, decidiu-se focar no período mais relevante para a videira, o período vegetativo (abril – outubro). Do total de estações de monitorização selecionaram-se, para apresentar, duas estações de cada tipo de influência onde os parâmetros estatísticos calculados representam, de modo geral, os resultados obtidos. Os restantes gráficos das estações analisadas encontram-se disponíveis no Anexo A.3, assim como a respetiva tabela com os parâmetros estatísticos (Tabela A.3, Anexo A.3).

Os indicadores estatísticos não sofreram alterações significativas quando calculadas apenas para o período vegetativo. As séries temporais e respetivos parâmetros estatísticos para o O₃, nas estações selecionadas, são apresentados nas Figura 3.8, Figura 3.9 e Figura 3.10. Nesta análise será dada especial atenção à estação Douro Norte, pois é a única existente dentro do domínio de 1x1km² de resolução, sendo a mais próxima da RDD.

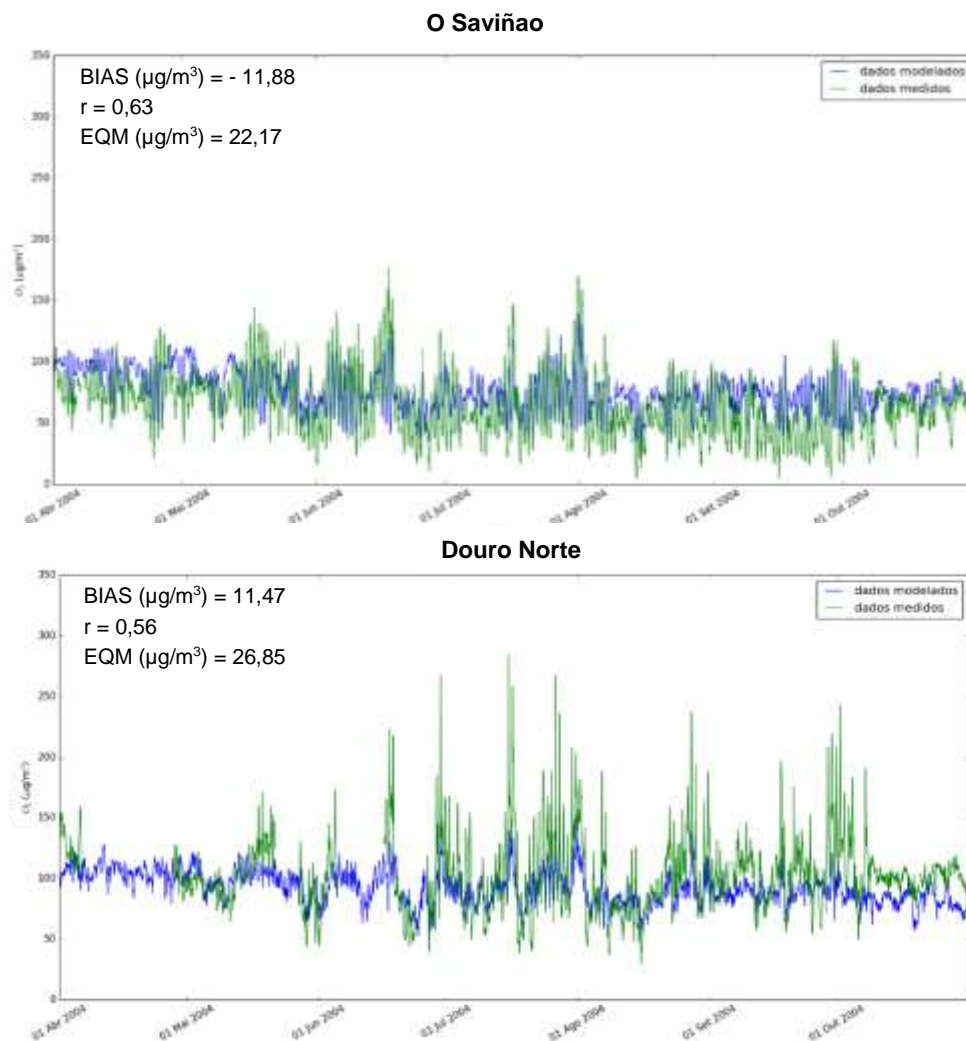
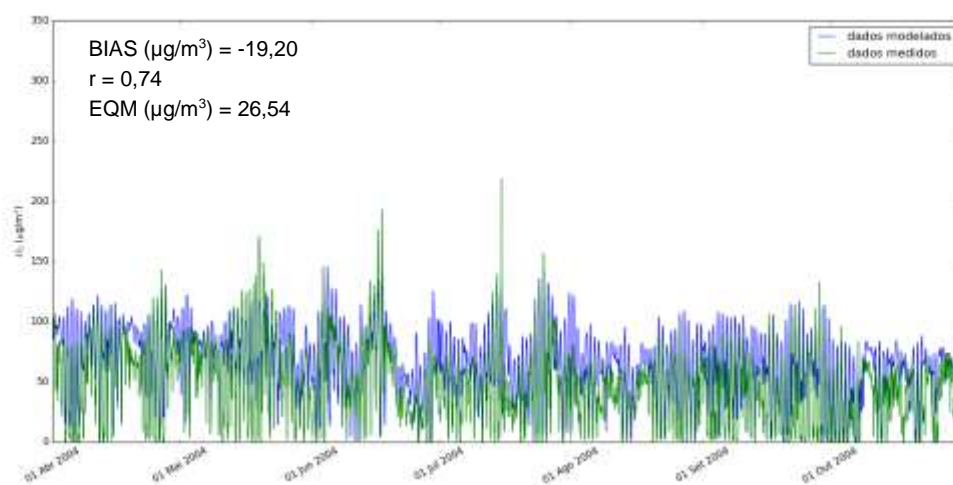


Figura 3.8 - Série temporal da concentração de O_3 para o período vegetativo da videira, nas estações de fundo rural “O Savião” e Douro Norte.

Custóias



Meco-Perafita

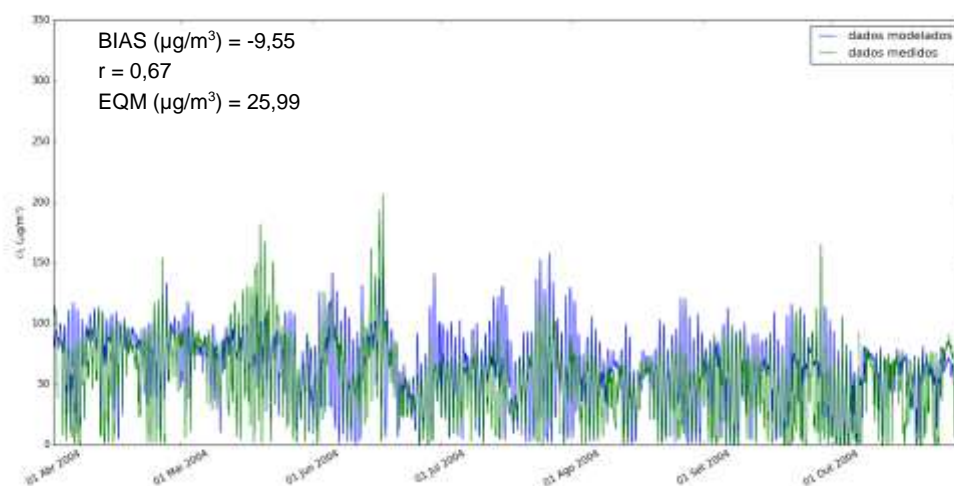


Figura 3.9 - Série temporal da concentração de O_3 para o período vegetativo da videira, nas estações de fundo suburbano Custóias e Meco-Perafita.

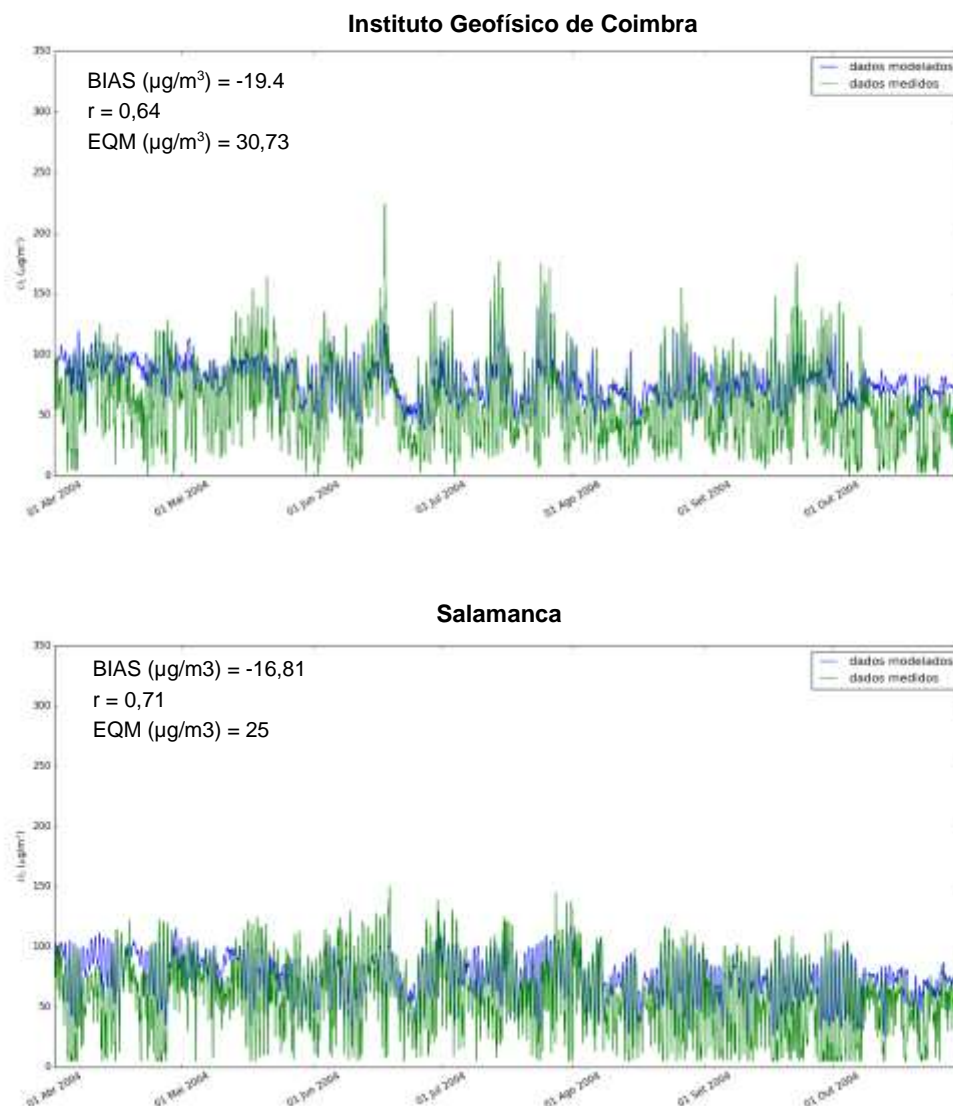


Figura 3.10 - Série temporal da concentração de O_3 para o período vegetativo da videira, nas estações de fundo urbano do Instituto Geofísico de Coimbra e de Salamanca.

Apesar dos valores estatísticos, em média, apresentarem valores promissores e semelhantes aos apresentados em outros estudos (e.g. Zyryanov et al., 2012), pode observar-se que o desempenho do modelo pode ser bastante diferente para estações do mesmo tipo, como é o caso das estações rural de fundo da Figura 3.8. Para a estação espanhola “O Saviñao” o modelo aparenta representar bem a realidade; no geral sobrestimando os valores de concentração. O contrário é observado na estação Douro Norte, onde o modelo representa bem a maioria das concentrações mais baixas, mas não consegue captar a grande maioria dos picos bastante elevados, obtendo-se assim um valor de BIAS positivo.

Nas estações de monitorização urbanas e suburbanas de fundo a distribuição temporal é bastante semelhante entre estações. Em geral, o modelo representa bem a maioria dos picos de concentração para estas estações. É nas estações suburbanas que o modelo apresenta o

melhor desempenho, enquanto que nas estações urbanas os níveis de concentração mais baixos por vezes não são representados.

Devido à relevância da estação Douro Norte, apresentou-se na Figura 3.11 os resultados relativos às concentrações de NO₂ estimadas para esta estação.

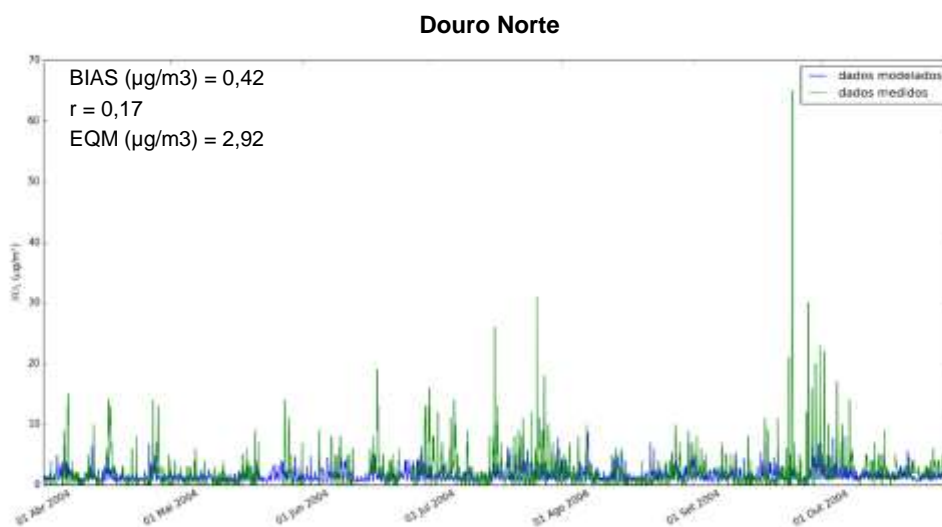


Figura 3.11 - Série temporal da concentração de NO₂ para o período vegetativo da videira, na estação de fundo rural Douro Norte.

No que se refere à correlação entre os valores horários de NO₂ simulados e medidos para a estação Douro Norte o desempenho do modelo é fraco ($r = 0,17$), o que contribui para o desempenho do modelo na simulação da concentração de ozono.

Os picos horários de NO₂ na estação Douro Norte não são representados pelo modelo; de notar os picos elevados em julho e principalmente em setembro. Tal como esperado, devido à química do O₃ troposférico, estes picos de concentração nem sempre coincidem com os picos observados de ozono (por exemplo, agosto foi um mês de elevadas concentrações de ozono, mas as concentrações de NO₂ foram baixas). Esta tendência foi relatada por outros autores (Correia, 2007; Gama, 2008). Correia (2007), calculou o factor de correlação entre as concentrações de O₃ e de NO_x registadas nesta estação, para os anos de 2004, 2005 e 2006, tendo obtido valores muito baixos ($r^2 \leq 0,023$).

A precipitação também pode influenciar os níveis de ozono, seja por diminuição da radiação solar ou pela eficácia dos processos de remoção de compostos precursores da atmosfera. A Tabela 3.5 apresenta as médias mensais dos máximos diários de temperatura e precipitação total registados na estação de Douro Norte em 2004.

Tabela 3.5 - Médias mensais dos máximos diários de temperatura e precipitação total registados na estação de Douro Norte entre maio a outubro de 2004 (Gama, 2008).

	Média das temperaturas máximas diárias (°C)	Precipitação total (mm)
abril	s.d	s.d
maio	s.d	s.d
junho	s.d	s.d
julho	23,7	0,6
agosto	19,7	30,9
setembro	20,1	8,6
outubro	12,7	100,7

s.d = sem dados

Mesmo com a escassez de dados disponíveis é possível justificar parte das concentrações observadas em Douro Norte, analisando os dados de temperatura e precipitação. Por exemplo, o mês mais quente e com menos precipitação (julho) foi o mês em que se registaram concentrações mais elevadas de ozono, e no mês de outubro, mês de elevada precipitação e baixas temperaturas, não se registaram picos de O₃.

Para obter uma melhor perceção do comportamento do ozono em cada estação e como o modelo o representa foram calculados perfis diários, isto é, representações gráficas da média de todas as horas durante o período vegetativo de 2004.

Um perfil diário de concentração de ozono, típico de um local onde os processos de produção e remoção de ozono são mais relevantes que os processos de transporte, regista valores mínimos durante a noite e nas primeiras horas da manhã. Ao longo da manhã as concentrações aumentam progressivamente, atingindo-se os valores mais elevados durante o período da tarde, quando a atividade fotoquímica é máxima. Durante a noite, os processos de remoção (deposição seca e reações com NO e com COV) são predominantes e, portanto, os níveis de ozono diminuem. Nas Figura 3.12 e Figura 3.13 apresentam-se os perfis médios diários obtidos com base na simulação e nas medições nas estações suburbanas e urbanas de fundo selecionadas.

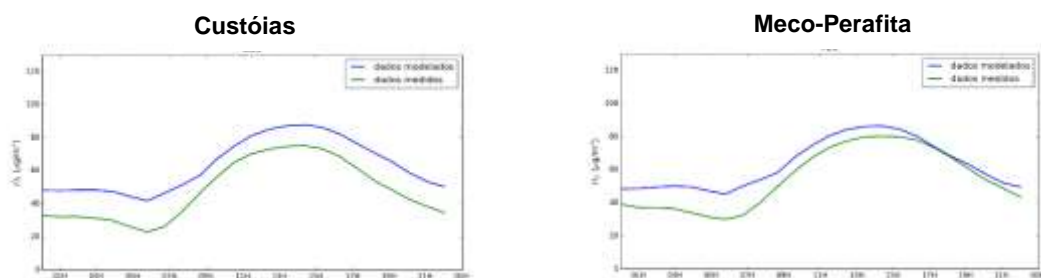


Figura 3.12 – Perfis diários de O₃ para as estações de fundo suburbano selecionadas.

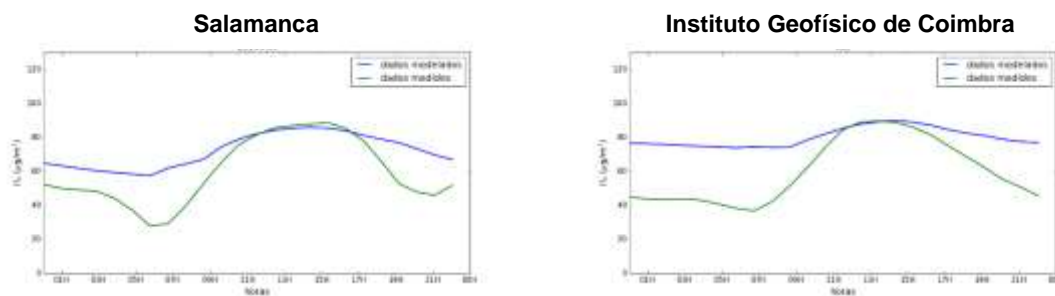


Figura 3.13 – Perfis diários de O_3 para as estações de fundo urbano selecionadas.

Note-se que para todas as estações de influência suburbana e urbana o perfil de concentrações medidas de O_3 é bastante semelhante entre si e da mesma ordem de grandeza. Todas as estações representadas apresentam picos medidos de concentração entre as 13h e as 15h. Nas estações suburbanas o máximo atinge aproximadamente $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$, enquanto a concentração máxima nas estações urbanas é de aproximadamente $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$. O mínimo de concentração também é atingido por todas as estações aproximadamente pelas 7h.

Avaliando o desempenho do modelo, nota-se que nas estações suburbanas o modelo sobrestima as concentrações de ozono em todas as estações, em aproximadamente $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, embora siga a tendência diária. Para a estação Instituto Geofísico de Coimbra o modelo não representa uma diminuição tão pronunciada da concentração noturna, apresentando um perfil mais semelhante ao de uma estação de rural.

Os perfis diários de concentração de O_3 para as estações rurais são apresentados na Figura 3.14.

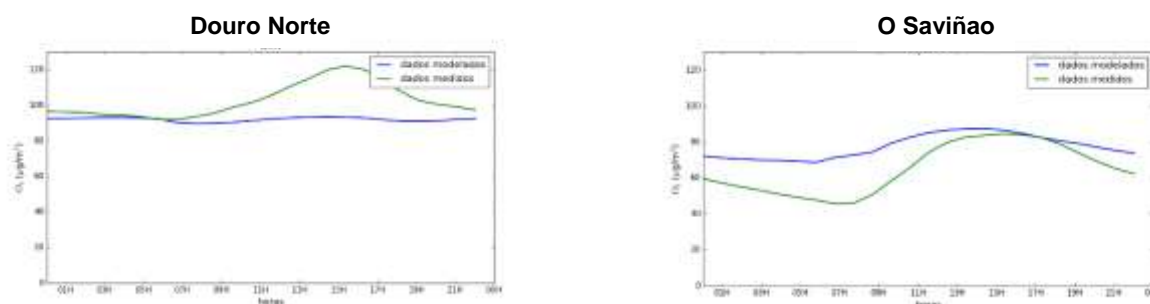


Figura 3.14 – Perfis diários de O_3 para as estações de fundo rural selecionadas.

Nas estações rurais os valores médios registados ao longo do dia são mais constantes do que os verificados nas estações suburbanas e urbanas. O pico de concentração ocorre mais tarde no dia (entre as 15h e as 17h), pois nestas estações o transporte de ozono é mais relevante que a produção.

De modo geral, nas estações rurais, o modelo subestima as concentrações de ozono nas horas de pico, com a exceção de Douro Norte onde as concentrações medidas são mais elevadas

que a simuladas. Esta estação destaca-se novamente pelas suas concentrações elevadas (o máximo diário é aproximadamente $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e pela pior capacidade do modelo para representar os valores medidos. O modelo considera a estação Douro Norte como uma estação fundo remota, isto é, sem produção nem transporte de ozono na área.

Para a estação Douro Norte o modelo falha continuamente na representação dos picos horários de concentração, e estes picos são os mais relevantes no que toca aos efeitos que o ozono provoca na videira. A localização particular desta estação pode estar na causa destas discrepâncias. A estação está localizada numa zona montanhosa de altitude elevada e as concentrações de ozono aumentam com a altitude (EEA, 2016), a geografia complexa do terreno também irá afetar a capacidade do modelo de representar corretamente a concentração nesse ponto. A Figura 3.15 apresenta a topografia da região Norte de Portugal.

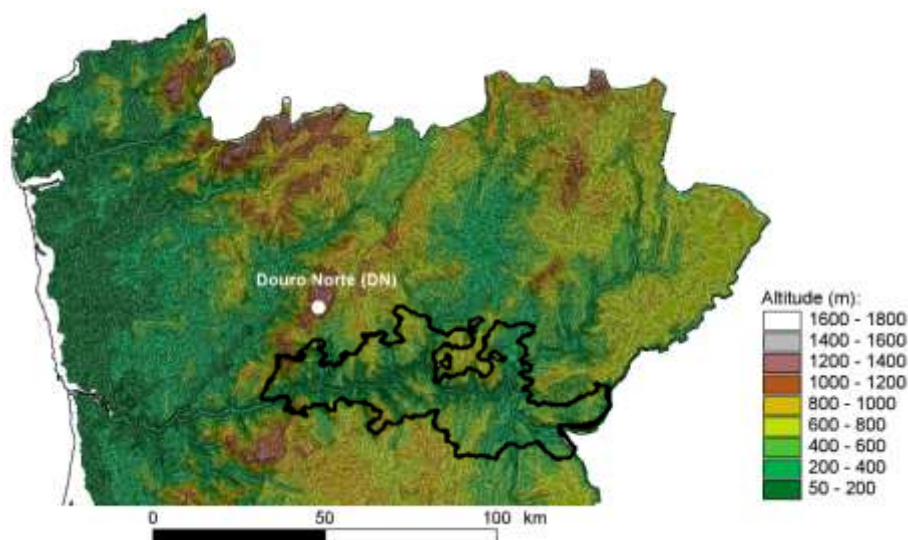


Figura 3.15 – Topografia da região Norte de Portugal (adaptado de Monteiro *et al.*, 2012).

A falta de capacidade de o modelo representar a estação mais próxima da região em estudo, pode parecer problemática, mas a estação não está inserida na RDD, nem aparenta representar as concentrações da mesma, pois encontra-se a uma altitude bastante diferente da restante região.

Os restantes perfis diários de concentração de ozono para o período vegetativo são apresentados no Anexo A.3.4.

3.3.4. Validação com o *Delta Tool*

Embora os indicadores de desempenho estatístico forneçam uma visão sobre o desempenho geral do modelo, não indicam se os seus resultados atingiram um nível de qualidade suficiente

para uma dada aplicação, por exemplo, apoio à decisão política. Recorreu-se ao *software Delta Tool* (versão 5.4) para testes adicionais. Esta ferramenta foi desenvolvida no âmbito do FAIRMODE (Fórum sobre Modelação da Qualidade do Ar na Europa, [URL 7]) com o objetivo de aferir critérios de qualidade para a aplicação de modelos no âmbito da Diretiva Quadro da Qualidade do Ar (Viaene *et al.*, 2015).

O *Delta Tool* utiliza dois indicadores, o Índice de Qualidade do Modelo (MQI, na sigla inglesa) e Objetivo de Qualidade do Modelo (MQO, na sigla inglesa). O MQI é definido pela razão entre o BIAS e uma quantidade proporcional à incerteza da medição (Equação 12).

$$MQI = \frac{|O_i - M_i|}{2 U_{95}(O_i)} \quad \text{Eq (12)}$$

Onde,

O_i – valor observado

M_i – valor modelado

$U_{95}(O_i)$ – Incerteza do valor observado

O MQO é definido como o nível mínimo de qualidade a ser alcançado pelo modelo para apoio à tomada de decisão; considera-se que o objetivo foi conseguido quando o MQI é menor ou igual a 1.

Embora, o principal indicador usado pelo *Delta Tool* seja o MQI, o *software* disponibiliza vários tipos de diagramas para avaliar o desempenho do modelo. No presente trabalho, os resultados são apresentados na forma da tabela resumo dos parâmetros estatísticos, no diagrama *Target* e através de gráficos de dispersão (*scatter plots*). O *Delta Tool* tem a possibilidade de analisar o ano inteiro ou apenas o período de verão ou inverno. Todos os parâmetros foram calculados usando os valores para o período de verão, pois é um período mais relevante para a vegetação e para poder contabilizar a estação Douro Norte, já que esta não tem dados observados suficientes para avaliar um ano inteiro, segundo as exigências da Diretiva 2008/50/EC.

A tabela resumo fornece informação importante sobre o desempenho geral do modelo, funciona como uma fonte de informação complementar ao MQI para identificar os pontos fortes e fracos do modelo. O *Delta Tool* calcula os indicadores com base em máximos diários dos valores octo-horários de O_3 pois estes indicadores estão associados ao valor-alvo para a proteção da saúde humana e, portanto, é a única opção disponível no sistema para analisar o desempenho da simulação de ozono. A Figura 3.16 apresenta uma tabela dos indicadores estatísticos para as vinte estações de monitorização.

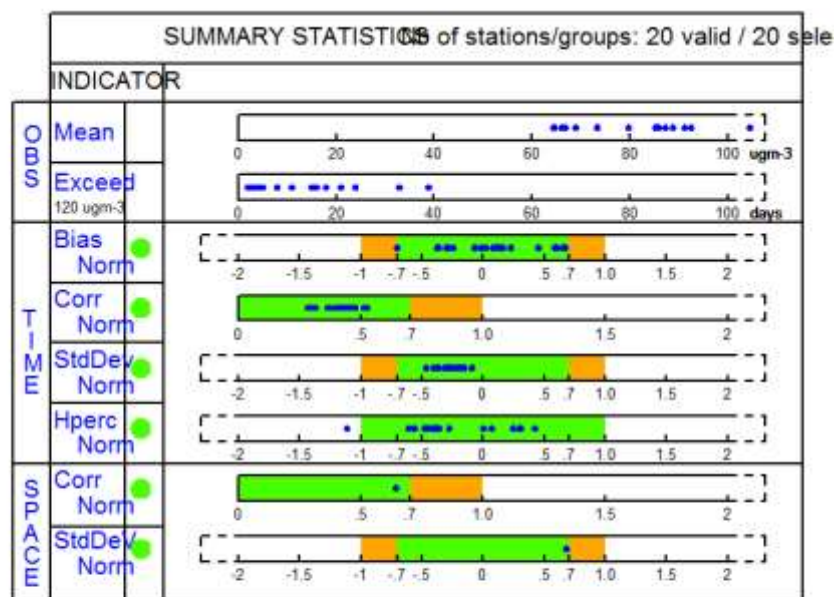


Figura 3.16 – Tabela estatística da validação do modelo, realizada para o verão, obtida com a ferramenta Delta Tool.

Cada ponto representa uma estação específica e a área verde sombreada representa a gama de valores que respeitam os critérios de avaliação. A área sombreada a laranja significa que os critérios foram respeitados, mas o erro é dominado pelo respetivo indicador estatístico. A tabela está estruturada da seguinte forma:

- As primeiras duas linhas (OBS) indicam as médias observadas e o número de excedências do valor-alvo para a proteção da saúde humana para cada estação.
- As linhas 3 a 6 (TIME) fornecem uma visão geral das estatísticas temporais normalizadas (BIAS, r e desvio padrão), bem como informações sobre a capacidade de o modelo simular a gama de valores mais elevados de concentração.
- As linhas 7 a 8 (SPACE) fornecem uma visão geral das estatísticas espaciais para a correlação e o desvio padrão. Os valores médios durante o período de tempo selecionado são calculados para cada estação e de seguida utilizados para calcular a correlação espacial e o desvio padrão. Como resultado, apenas um ponto é representado.

Analisando a Figura 3.16, é visível que o modelo cumpre os critérios de desempenho para mais de 90% das estações analisadas, estando a grande maioria dos pontos na zona verde do diagrama. Note-se, no entanto, que o cumprimento dos indicadores estatísticos não garante que o MQO global seja cumprido.

O diagrama “target” foi obtido usando os valores máximos octo-horários para o período de verão. No eixo vertical está indicado o BIAS e no eixo horizontal o erro quadrático médio. Para perceber se o modelo é capaz de representar eventos extremos (excedências) o MQI associado a um percentil de 90% é calculado para a pior estação e indicado no canto superior esquerdo do diagrama. Os parâmetros usados para representar o diagrama são indicados no canto superior direito, onde a incerteza do modelo é assinalada a azul. O diagrama relativo ao ozono é apresentado na Figura 3.17.

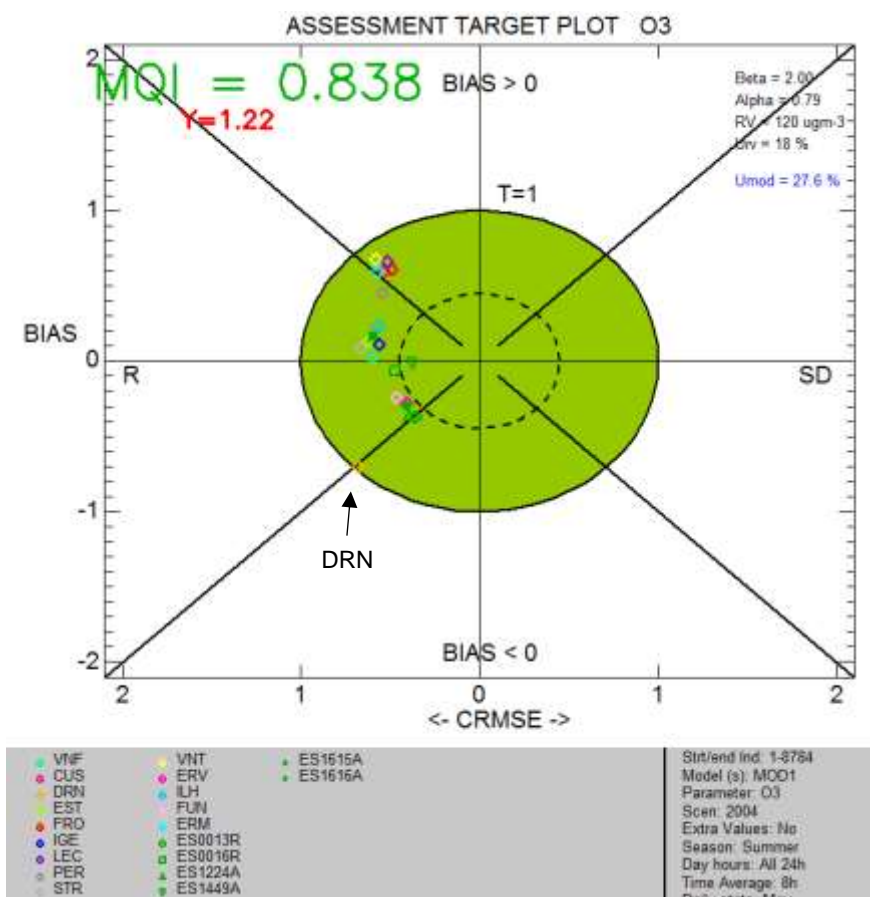


Figura 3.17 – Diagrama *target* para os valores máximos diários octo-horários de ozono no período de Verão, obtido com a ferramenta *Delta Tool*.

O diagrama *target* usa como principal indicador o MQI, que neste diagrama está representado como a distância entre a origem e um determinado ponto/estação. O critério de desempenho para o indicador é definido pelo limite do círculo, independentemente da escala espacial. Se

pelo menos 90% das estações estiverem no interior do círculo considera-se que o critério foi cumprido.

Analisando ainda a Figura 3.17, observe-se que todos os pontos se encontram no lado esquerdo, o que significa que o erro associado ao fator de correlação domina relativamente ao desvio padrão. A distribuição dos pontos nos quadrantes superiores e inferiores indica se o modelo subestima, ou não, as concentrações. Os valores medidos nas estações suburbanas são os mais subestimados, enquanto que os das estações urbanas são os mais próximos do valor ideal para o BIAS, zero. Estes resultados diferem dos observados na análise anterior, no entanto é preciso ter em consideração que estes dados são para um período de tempo menor e foram calculados com valores máximos octo-horários.

O diagrama reforça os resultados observados na tabela resumo, todas as estações estão dentro do círculo, o MQI da pior estação é menor que 1 e a incerteza associada ao modelo é menor que 50% o que vai de encontro aos critérios estabelecidos na Diretiva Quadro da Qualidade do Ar. Com estes dados, é possível concluir que, segundo os critérios usados pelo *Delta Tool*, o modelo representa bem as concentrações de ozono. Note-se, no entanto, que o valor limite usado para produzir este diagrama é o valor limite para a proteção da saúde humana e não da vegetação. Como observado na análise anterior, a estação Douro Norte é a estação onde o modelo tem pior desempenho, sendo a estação onde o modelo mais subestima os dados medidos.

Por último, para avaliar a correlação entre os dados observados e os modelados, criou-se um gráfico de dispersão com os valores médios octo-horários das horas do dia para o período de verão, que se apresenta na Figura 3.18.

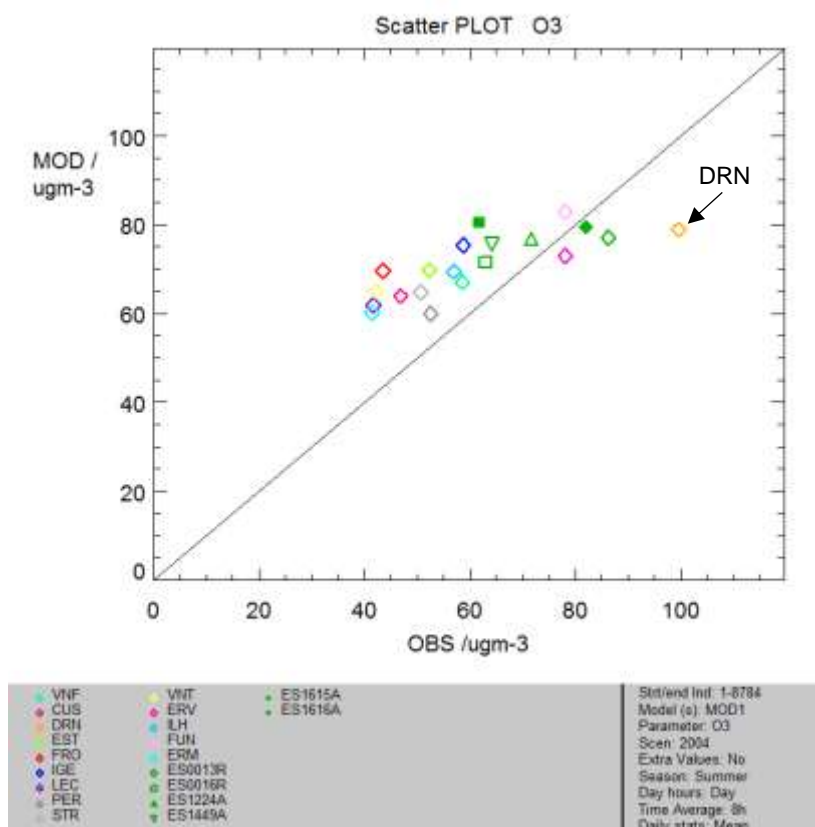


Figura 3.18 – Gráfico de dispersão obtido com a ferramenta *Delta Tool* para os valores médios diários, calculados através de médias octo-horárias para período diurno e durante o verão.

A correlação apresentada no diagrama de dispersão da Figura 3.18 é aceitável, indicando que na maioria das estações o modelo sobrestima os valores médios octo-horários. As estações onde tal não acontece são, na sua maioria, estações rurais, como a estação Douro Norte, tal como indicava o diagrama *target*.

De forma análoga, repetiu-se a análise do desempenho do modelo recorrendo ao *Delta Tool*, para os valores horários de NO₂, no período de verão. Os resultados para este poluente não foram tão positivos como os obtidos para o O₃. A tabela resumo é apresentada na Figura 3.19, para apenas 10 das vinte estações selecionadas, pois nas restantes estações os valores medidos não respeitam a eficiência de recolha estabelecida pela Diretiva 2008/50/EC.

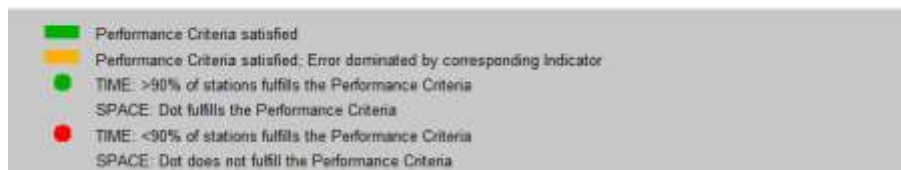
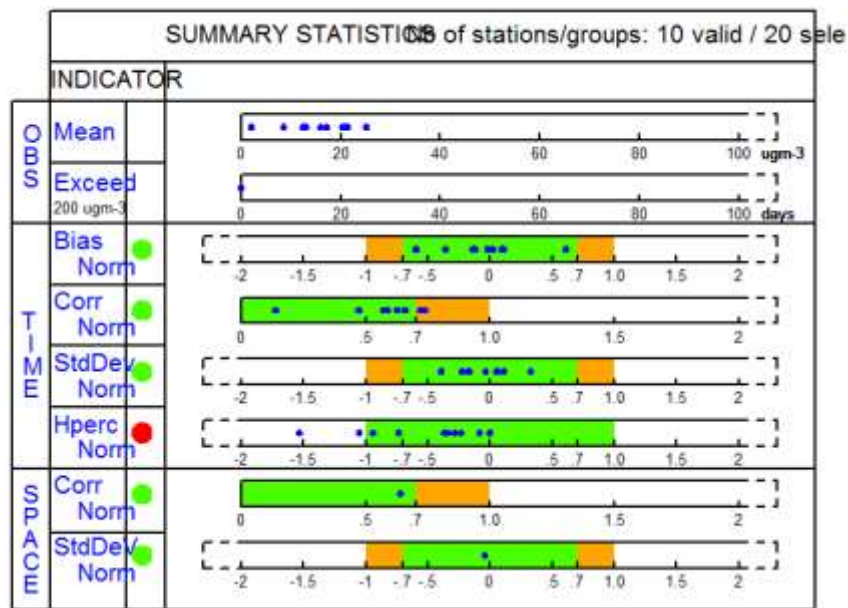


Figura 3.19 – Tabela estatístico da validação do modelo para o NO₂ realizada para o Verão, obtido com a ferramenta *Delta Tool*.

Segundo a tabela resumo, o modelo não respeita os critérios de desempenho (em mais de 10% das estações), devido à sua dificuldade em simular os valores mais elevados de concentração. Todavia, para os restantes parâmetros, a grande maioria das estações está na “zona verde” e o desvio padrão normalizado está muito próximo do valor ideal.

A Figura 3.20 apresenta o diagrama *target*, que para o NO₂, calculado com base em concentrações horárias.

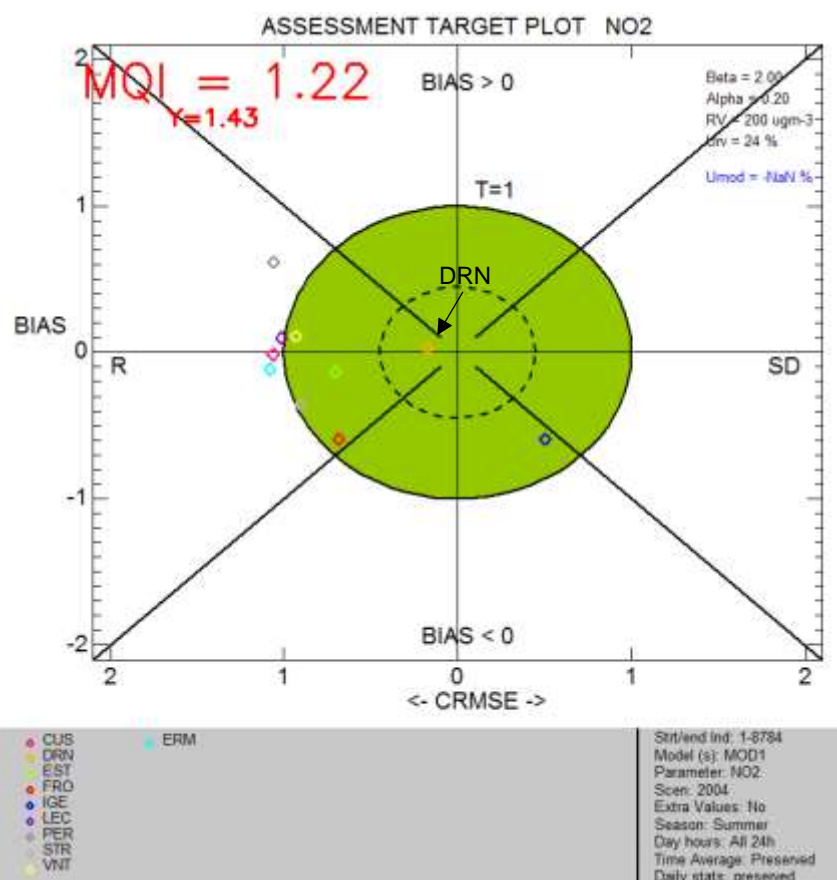


Figura 3.20 – Diagrama *target* para o NO₂ no período de verão, obtido com a ferramenta *Delta Tool* para os valores horário observados no período do verão

O diagrama confirma que as concentrações de NO₂ simuladas pelo modelo não oferecem tanta confiança como as concentrações de O₃, pois o MQO não foi atingido e aproximadamente metade das estações não estão dentro do círculo. A estação com melhor resultado foi a estação Douro Norte.

O gráfico de dispersão é apresentado na Figura 3.21 e foi calculado com os mesmos dados que o diagrama *target*.

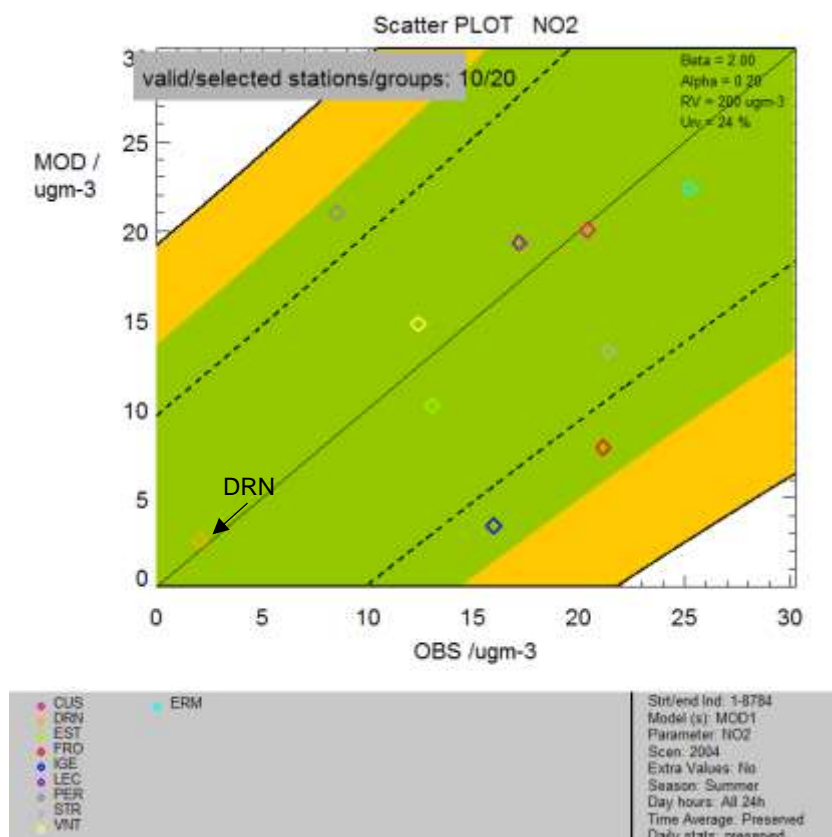


Figura 3.21 – Gráfico de dispersão, obtido com a ferramenta *Delta Tool*.

O gráfico de dispersão permite verificar que a qualidade dos dados modelados pode ser melhorada, pois os dados observados e modelados aparentam estar pouco correlacionados, o que confirma a informação apresentada na análise anterior. Apesar dos resultados obtidos, todos os pontos do gráfico se encontram na “zona verde”. Para as simulações de NO₂ a estação Douro Norte é uma das estações com melhor desempenho.

Após cuidadosa comparação dos dados modelados com os dados medidos em estações de monitorização de qualidade do ar é possível afirmar que os valores simulados podem ser utilizados com um certo grau de confiança, pois tanto para o caso do ozono como para o NO₂ a incerteza calculada pela ferramenta de validação *Delta Tool* é menor que 50%, tal como estabelecido na Diretiva Quadro da Qualidade do Ar.

Os melhores resultados foram obtidos para o poluente mais relevante para este estudo, o ozono, sendo que o objetivo de qualidade foi cumprido. Os restantes parâmetros estatísticos também são coerentes com os obtidos em estudos semelhantes. Não obstante, os valores simulados podem ser melhorados com a melhoria dos dados de entrada ou através do processamento estatístico dos resultados obtidos. Assim, para futuras melhorias, sugere-se: (i) a aplicação de um inventário de emissão com maior resolução espacial; (ii) a melhoria na

parametrização do uso do solo; (iii) utilizar os dados meteorológico após aplicado um processamento estatístico, como o MOS (*Model output statistics*), e aplicar o mesmo tipo de processamento aos resultados do modelo CHIMERE; (iv) realizar melhorias no modelo de emissões biogénicas MEGAN.

4. Resultados obtidos e discussão

Neste capítulo são analisados os dados de concentração e deposição seca de ozono, obtidos pelo modelo de qualidade do ar CHIMERE. É calculado o indicador AOT40, para ser possível a comparação com o valor-alvo para a proteção da vegetação, estabelecido na Diretiva Quadro da Qualidade do Ar. Os níveis de deposição seca são estudados através de mapas de deposição acumulada, também entre maio e julho.

4.1. Mapas AOT40

O cálculo do indicador AOT40 com base na Equação 4, foi realizado para os valores de concentração estimados pelo modelo e para os valores medidos nas estações de qualidade do ar. O mapa de AOT40 para o domínio da Península Ibérica ($9 \times 9 \text{ km}^2$) é apresentado na Figura 4.1. Apresenta-se ainda informação sobre o AOT40 resultante dos valores medidos.

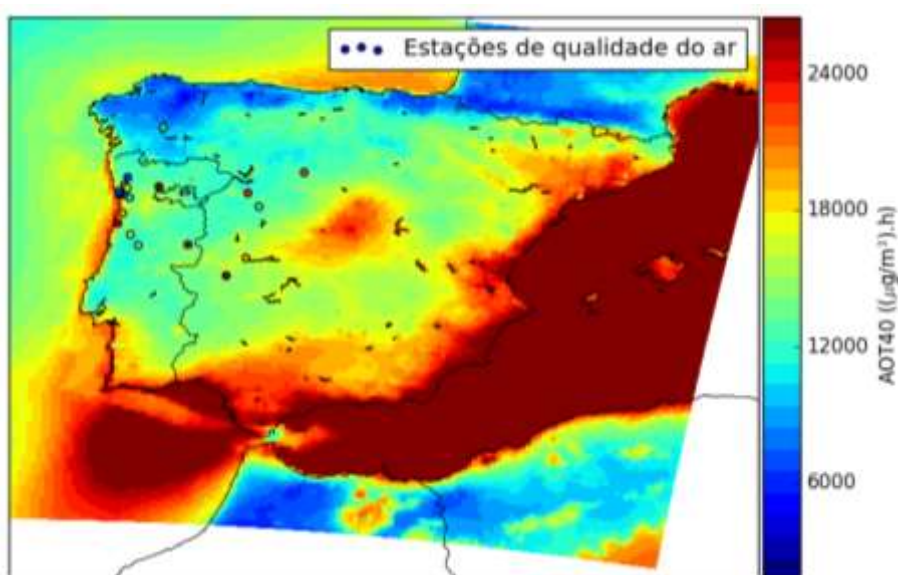


Figura 4.1 – Concentração de ozono em AOT40 ($\mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ h}$) em 2004, calculada para a Península Ibérica (Domínio 3, a $9 \times 9 \text{ km}^2$).

O mapa apresentado na Figura 4.1 confirma o que é expectável para o comportamento do ozono, níveis mais elevados a jusante das fontes principais de precursores, que se encontram ao longo da costa, níveis elevados também a sul e níveis mais reduzidos a Norte, mostrando a influência da temperatura na formação de ozono. Note-se também que a concentração é mais elevada junto a Madrid, devido às emissões elevadas de precursores. Excedências do valor-alvo estabelecido pela Diretiva Quadro da Qualidade do Ar ($18\,000 \text{ } (\mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ h})$) são visíveis um pouco por toda a Península Ibérica, principalmente em Espanha.

Os elevados valores obtidos no mar mediterrâneo podem estar relacionados com os processos de remoção de ozono não serem tão eficazes sobre água do que sobre terra. Adicionalmente, estas concentrações também podem estar associadas aos inúmeros navios que circulam no mar mediterrâneo, principalmente no período de verão. Quando os penachos dos navios ricos em NO_x reagem com os aerossóis marinhos ricos em cloreto, elevados níveis de cloreto de nitrilo são produzidos. Após o nascer do sol, este composto divide-se e forma átomos de cloro e NO_2 . Estes compostos, por sua vez, vão acelerar a produção de ozono. Gencarelli *et al.* (2014) estudaram este problema e verificaram que, no ano de 2003, as emissões dos navios contribuíam em aproximadamente 20% para os níveis de ozono do mar Mediterrâneo. Para além da produção local de ozono, os fenómenos de transporte também são de grande importância, Duncan *et al.* (2008) mostraram que o transporte sinóptico de poluição proveniente da Europa produz regularmente concentrações elevadas de O_3 sobre o mar Mediterrâneo.

Os círculos da Figura 4.1 representam o valor de AOT40 calculado com os dados medidos; verifica-se que o modelo subestima os valores medidos na maioria das estações rurais e urbanas. Comparando a figura com o mapa equivalente de AOT40, produzido pela Agência Europeia do Ambiente [URL 8], apresentado na Figura 4.2, observa-se que para a estação Douro Norte a EEA também subestimou as concentrações de ozono e a gama de valores que o seu modelo simulou, está de acordo com o obtido pelo modelo CHIMERE.

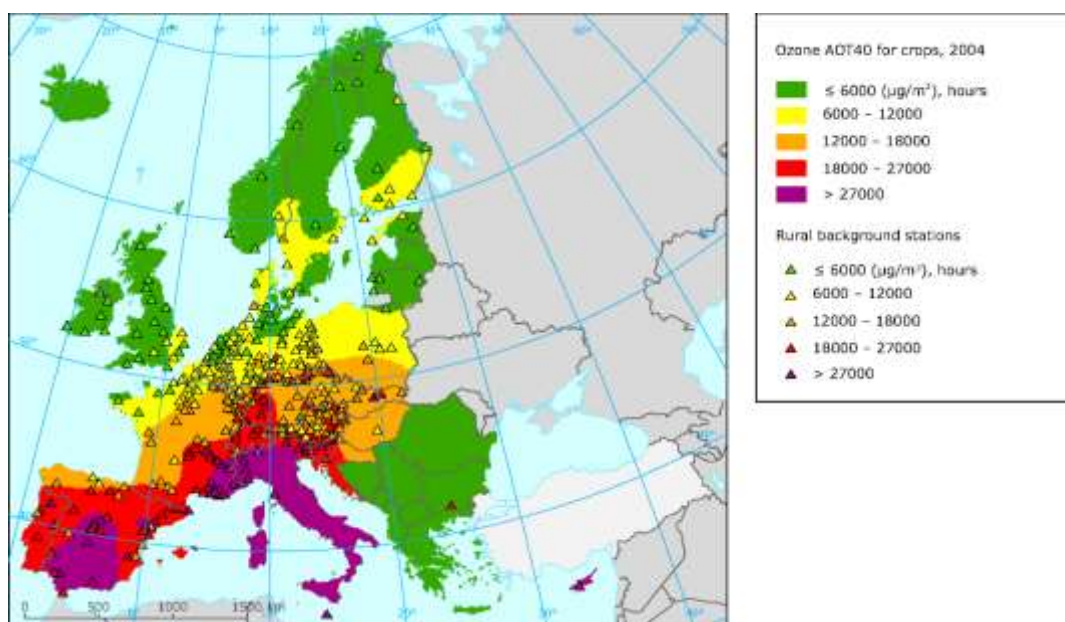


Figura 4.2 – Mapa de concentração de ozono em AOT40 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) h, para campos agrícolas em 2004 [URL 8].

A Tabela 4.1 apresenta o valor de AOT40 calculado para cada estação, com os dados medidos e modelados, onde os valores a vermelho apresentam as estações onde o valor-alvo para a proteção da vegetação foi ultrapassado.

Tabela 4.1 – AOT40 calculado com os valores observados e os modelados nas estações de qualidade do ar selecionadas. A vermelho estão assinaladas as estações que ultrapassaram o valor-alvo de 18 000 (µg/m³) h.

AOT40 (µg/m ³)h			
Nome	Tipo	Estações	Modelo
ES0013R	Rural	23288	13100
ES0016R	Rural	12849	10375
ES1616A	Rural	19806	17676
DRN	Rural	33094	21227
VER	Rural	25000	17782
EST	Rural	18999	15169
FUN	Rural	25000	15392
ES1224A	Suburbana	22117	13529
VNF	Suburbana	21117	13120
CUS	Suburbana	9189	15290
ERM	Suburbana	8982	13233
FRO	Suburbana	6305	13497
LEC	Suburbana	3730	14426
PER	Suburbana	10936	13533
VNT	Suburbana	6549	14561
ILH	Suburbana	16965	12727
ES1449A	Urbana	13252	13954
ES1615A	Urbana	31114	15980
IGE	Urbana	15302	12846
STR	Urbana	17407	13117

Note-se que o valor-alvo para a proteção da vegetação foi excedido na maioria das estações rurais, o que significa que os fenómenos de transporte fazem com que os níveis mais elevados sejam observados em locais onde a produção de ozono não é significativa.

Focando na área de interesse, a Figura 4.3 apresenta o mapa de AOT40 para a RDD com uma resolução espacial de 1x1 km².

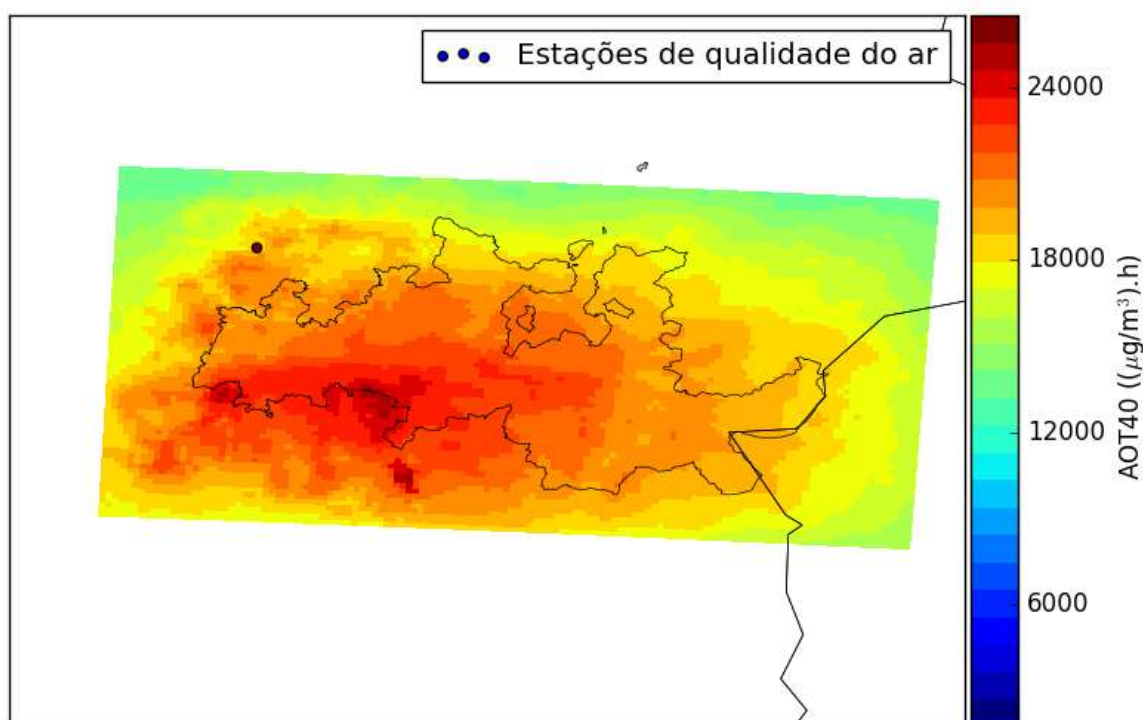


Figura 4.3 – Concentração de ozono em AOT40 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) h em 2004, calculada para a RDD (Domínio 4, a $1 \times 1 \text{ km}^2$).

Com o aumento da resolução de simulação, as excedências na RDD são mais claras, chegando a valores da ordem dos 24 000 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) h, cerca de 1,3 vezes superior ao valor-alvo. As zonas potencialmente mais afetadas pelos efeitos do ozono serão as zonas mais a sul do Baixo e Cima Corgo. Note-se que as zonas mais afetadas são também as que têm maior área de vinha e maior produtividade. A zona menos afetada é a sub-região Douro Superior.

Tendo em consideração as excedências do valor-alvo para a proteção da vegetação, mas também o valor do Nível Crítico estabelecido para campos hortícolas (16000 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) h), os níveis elevados de AOT40 observados na região são alarmantes, pois indicam que o ozono pode estar a provocar danos diretos nas vinhas e potencialmente a diminuir o seu rendimento e qualidade. Ainda que a excedência do NC não seja suficiente para estabelecer a extensão dos danos na vegetação ou o impacto económico dos danos causados.

Também é preciso ter em consideração que o indicador AOT40 tende a sobrestimar os danos na vegetação, pois a relação concentração-dano não é linear. O período do dia em que as concentrações de ozono são mais elevadas, correspondem às horas do dia em que a absorção da planta é menor.

Adicionalmente, o presente estudo apresenta limitações, para além de ser aplicado um indicador de exposição e não de dose, os valores de AOT40 foram calculados apenas para um ano, enquanto a legislação indica que se aplique este indicador a uma média de 5 anos para calcular o nível crítico e o valor alvo.

4.2. Deposição seca

O modelo de qualidade do ar CHIMERE tem a possibilidade de calcular a deposição seca de poluentes atmosféricos, como o ozono. Embora este parâmetro não esteja legislado e não existam atualmente funções exposição resposta que o apliquem, é importante perceber se as zonas onde a concentração de ozono é mais elevada correspondem a zonas onde se verifica maior deposição de ozono sobre a vegetação. A Figura 4.4 e a Figura 4.5 apresentam os mapas de deposição seca de ozono, acumulada entre maio e junho, o mesmo período para o qual foi calculado o AOT40, para o domínio 3 e para o domínio 4, respetivamente. Ao lado de cada mapa encontram-se apresentados os mapas equivalentes de AOT40.

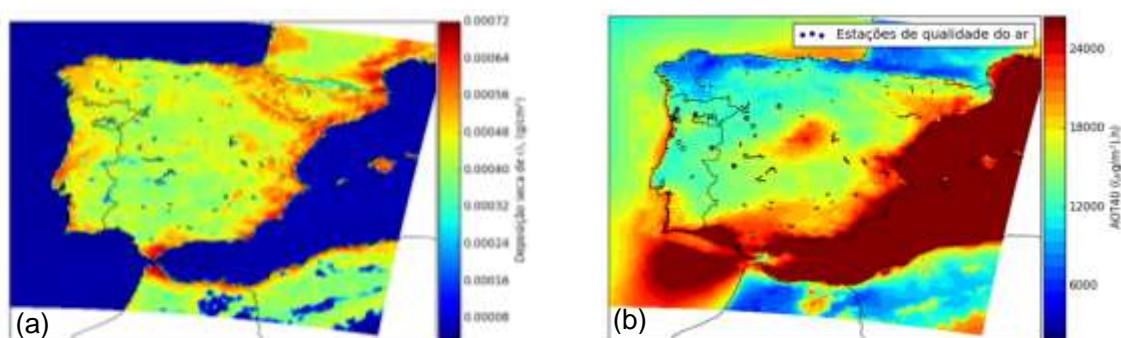


Figura 4.4 – (a) Deposição seca acumulada de maio a julho, calculada para o Domínio 3, a 9x9 km², (b) mapa de AOT40.

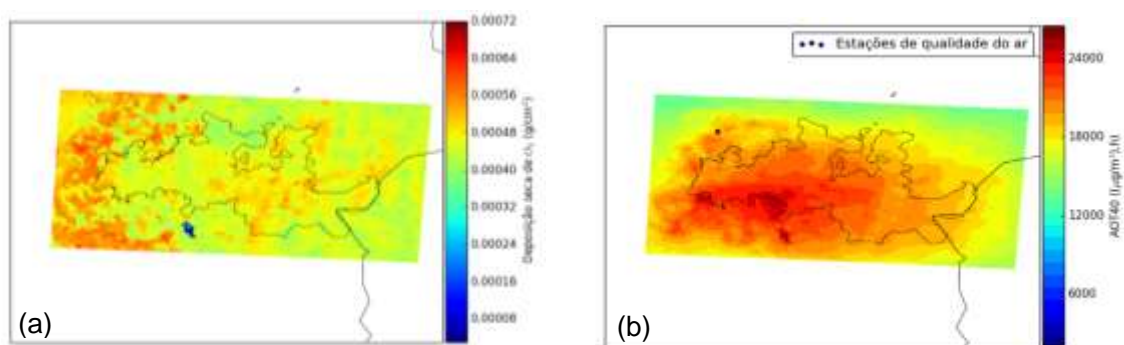


Figura 4.5 – (a) deposição seca acumulada de maio a julho, calculada para a RDD (Domínio 4, a 1x1 km²), (b) mapa de AOT40.

A relação entre a deposição e a concentração de ozono é visível, principalmente junto à costa, onde se verificam elevadas concentrações de ozono, bem como os valores mais elevados de

deposição. No entanto, a concentração à superfície não é o único fator que influencia a deposição seca, o uso do solo, o teor de humidade e as condições meteorológicas são também relevantes. Esta é a razão pela qual, na RDD, não se observa uma correlação evidente entre os níveis de AOT40 e deposição.

De entre as sub-regiões da RDD, o Douro Superior é a que apresenta níveis de deposição seca mais elevados, embora seja onde os níveis de AOT40 são mais reduzidos, isto porque o Douro Superior é a sub-região com menor precipitação e maior temperatura média anual, condições que favorecem a deposição seca.

Os valores de deposição mais elevados observam-se a oeste da RDD e a zona de baixa deposição corresponde à barragem do Vilar, a deposição seca sobre água é muito reduzida pois nesta superfície a velocidade tangencial (u_x) é maior e, portanto, as resistências R_a e R_b são mais elevadas, levando a menores velocidades de deposição.

4.3. Efeitos do ozono troposférico na RDD

Com o objetivo de relacionar os valores calculados com a resposta da videira, aplicaram-se as funções exposição-resposta de Soja *et al.* (2004), apresentadas anteriormente nas Figuras 2.9 e 2.10, aos resultados obtidos com o modelo CHIMERE. Soja *et al.* (2004), definiram funções para três anos consecutivos, considerando o rendimento da vinha e da produção de açúcar, como forma de avaliar a resposta das videiras. Nas Equações 13 a 15, são apresentadas as funções exposição-resposta que quantificam o efeito do ozono no rendimento da vinha (y).

$$\text{Ano 1:} \quad y = 99,3 - 0,355 \text{ AOT40} \quad (13)$$

$$\text{Ano 2:} \quad y = 97,3 - 0,266 \text{ AOT40} \quad (14)$$

$$\text{Ano 3:} \quad y = 102,4 - 2,614 \text{ AOT40} \quad (15)$$

Nas Equações 16 a 18, são apresentadas as funções que quantificam o efeito do ozono na produção de açúcar (y).

$$\text{Ano 1:} \quad y = 99,5 - 0,470 \text{ AOT40} \quad (7)$$

$$\text{Ano 2:} \quad y = 102,8 - 1,323 \text{ AOT40} \quad (17)$$

$$\text{Ano 3:} \quad y = 95,4 - 2,456 \text{ AOT40} \quad (18)$$

Apesar das limitações relacionadas com a aplicação de funções obtidas em outros estudos, optou-se por calcular o potencial de diminuição de rendimento e de produção de açúcar nas vinhas da RDD, aplicando as funções exposição-resposta de Soja *et al.* (2004) com o valor

de AOT40 mínimo e máximo obtido para a região, 15000 e 24000 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) h, respetivamente, e assumindo que as concentrações observadas em 2004 se mantêm constantes ao longo dos 2 anos seguintes. A Tabela 4.2 apresenta os valores obtidos.

Tabela 4.2 – Potencial máximo e mínimo de diminuição de rendimento e de produção de açúcar para a RDD.

	Diminuição de rendimento (%)		Diminuição da produção de açúcar (%)	
	Min	Máx	Min	Máx
Ano 1	3,36	4,96	4,03	6,14
Ano 2	4,70	5,89	7,12	13,08
Ano 3	17,21	28,97	23,02	34,07

Segundo as funções exposição–resposta de Soja *et al.* (2004) pode esperar-se, no pior dos casos, uma redução de 29% na produção de uva e uma quebra de 34% na produção de açúcar. A Figura 4.6 apresenta a evolução da produção de vinho na RDD, entre 1996 e 2015.

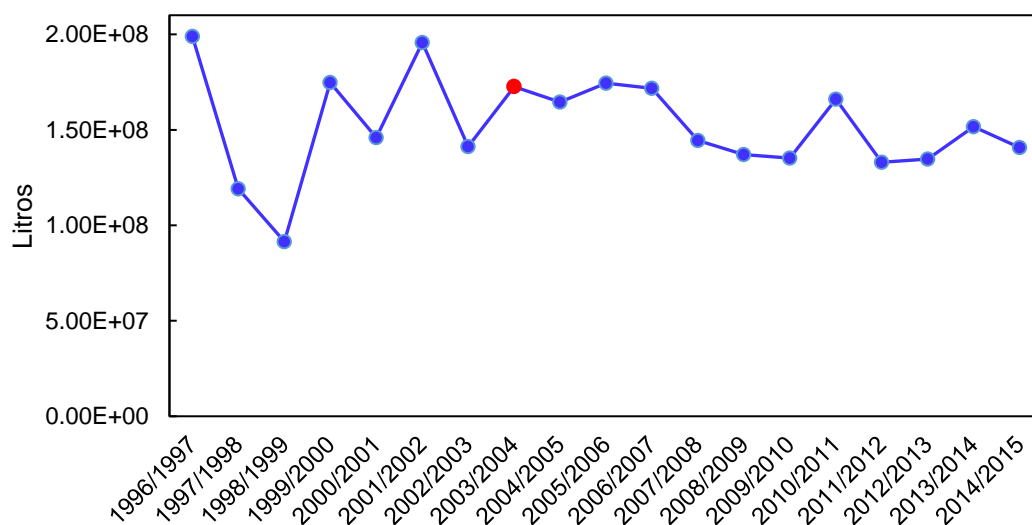


Figura 4.6 – Volume de vinho, em Litros, produzido na Região Demarcada do Douro entre 1996 e 2015. O ponto vermelho indica a produção obtida no ano de 2004 (adaptado de IVV, 2002, 2010, 2016).

Os dados reais de produção de vinho não refletem o que foi previsto pelas funções exposição–resposta. O ano em análise e os seguintes apresentaram um volume de produção relativamente constante. Esta discrepância era esperada pois a aplicação das funções de Soja *et al.* está associada a fontes de incerteza: (i) o estudo de Soja *et al.* (2004) foi realizado para uma variedade de videira que não é cultivada na RDD, e diferentes variedades têm diferentes sensibilidades à exposição de ozono; (ii) as vinhas utilizadas para o estudo tinham apenas 2 anos e foram pré-cultivadas em clima continental; (iii) por ser um estudo em ambiente

controlado não tem em conta a influência das condições meteorológicas e de humidade do solo, condições importantes para avaliar o desempenho da vinha e que variam consideravelmente todos os anos. Apesar das limitações associadas, para ser possível retirar melhores conclusões seria necessário simular os três anos consecutivos.

Adicionalmente, os mapas de deposição indicam que as zonas onde se verificaram as maiores excedências do valor-alvo não foram as zonas onde se observou a maior deposição de ozono, isto é, a vinha não está a ser tão danificada como o indicador de exposição sugere. Esta informação sugere que se deve usar um indicador baseado no fluxo estomacal para avaliar com maior segurança o efeito do ozono troposférico na vinha duriense.

4.4. Proposta de medidas

Uma vez analisados os potenciais impactos que o ozono troposférico pode provocar na vinha da RDD é importante estabelecer medidas que possam ser aplicadas para minimizar estes danos. Para propor medidas é necessário conhecer as fontes emissoras dos precursores de ozono. Borrego *et al.* (2016) realizaram um estudo onde identificaram a origem das concentrações de ozono observadas em Douro Norte, concluindo que os principais responsáveis são as condições fronteira e de fundo, o tráfego, o sector residencial e as fontes biogénicas. Borrego *et al.* (2016) indicaram os COV como o principal precursor de ozono na área e, portanto, as emissões deste poluente deverão ser o principal alvo de mitigação.

A implementação das medidas previstas pela estratégia nacional para a qualidade do ar (Agência Portuguesa do Ambiente, 2015a) é o primeiro passo para diminuir os níveis de fundo de O₃. Para estas medidas serem bem-sucedidas é essencial articular as políticas de qualidade do ar ao nível regional, nacional e principalmente internacional, dado que o ozono é um poluente transfronteiriço.

Como o setor dos transportes foi identificado como um dos principais responsáveis pelas emissões deste composto, sugerem-se algumas medidas de redução de emissões: (i) promoção do uso do transporte público, através da sua expansão e modernização, melhoria a qualidade dos serviços e prática de preços competitivos; (ii) dinamizar iniciativas de mobilidade partilhada; (iii) cobrar uma taxa para quem quer circular dentro das cidades ou cortar o trânsito em determinadas horas do dia; (iv) gestão eficiente do transporte de mercadorias e otimização de rotas; (v) implementar medidas de discriminação positiva da utilização de veículos elétricos; (vi) promover o uso da bicicleta e de outros modos suaves de transporte; (vii) promover a eco-condução (Agência Portuguesa do Ambiente, 2015b).

Outro setor a ter em consideração é o setor residencial, para diminuir as emissões neste setor sugere-se: (i) promover a substituição de lareiras por recuperadores de calor e a promoção da aquisição de bombas de calor para aquecimento; (ii) redução das necessidades de energia para climatização através da melhoria do isolamento. São uma forma diminuir as emissões de COV e melhorar a qualidade do ar interior (Agência Portuguesa do Ambiente, 2015b).

A população exerce um importante papel para o sucesso destas medidas, portanto é necessário promover a comunicação entre a populações e os decisores, através ações de sensibilização para diminuir eficazmente o risco de exposição da vegetação ao ozono troposférico.

4.5. Ozono e alterações climáticas

Vários estudos estimam que, apenas contabilizando as alterações climáticas, na Europa, os níveis de ozono troposférico no verão aumentaram entre 1 a 10 ppb, até 2050, em áreas onde as concentrações dos precursores de ozono são elevadas (AQEG, 2007; Jabob e Winner, 2009). Esta tendência pode ser atribuída ao aumento de temperatura, que parece ser impulsionada pelo aumento de eventos de calor extremo; níveis elevados de ozono foram observados durante as principais ondas de calor na Europa (IPCC, 2014). Em Portugal, Carvalho et al. (2010b) estimaram que, em 2100, os níveis médios mensais de O₃ na atmosfera poderão aumentar até 10 ppb, sob o cenário IPCC SRES A2.

A viticultura na Região Demarcada do Douro é praticada sob condições moderadas a muito severas, sobretudo quando se associa clima e topografia. Perante um cenário de aumento de temperatura, nos próximos 50 anos, de 1,5 a 2,5°C, e confirmando-se as previsões de menor precipitação e/ou grande variabilidade na ocorrência de fenómenos de vagas de calor ou de intensa precipitação, a estabilidade da vinha e a sustentabilidade de todas as operações envolvidas estará comprometida (Schultz, 2000; Jones *et al.*, 2005).

Vários autores têm estudado a relação entre alteração climática e a produção de vinho (Malheiro *et al.*, 2010). Sacchelli *et al.* (2016) concluíram que na Europa Ocidental e Central, as mudanças previstas no clima beneficiarão não apenas a qualidade do vinho, mas também podem demarcar novas áreas potenciais para a viticultura, apesar de algumas ameaças prováveis associadas a doenças. Esta conclusão também é suportada por outros autores (e.g. Kenny e Harrison, 1992; Jones *et al.*, 2005; Stock *et al.*, 2005).

No entanto, estudos sobre o risco da exposição da vegetação ao ozono troposférico para a vegetação, em cenários de alteração climática, indicam uma ainda maior diminuição na produtividade dos campos agrícolas (e.g. Avnery *et al.* 2010b). Atualmente ainda não existem

estudos sobre a interação ozono, alteração climática e produtividade da vinha, mas é importante compreender como os benefícios esperados com as mudanças climáticas podem compensar o aumento dos efeitos nocivos do ozono.

As incertezas nas projeções climáticas e nos parâmetros dos modelos tornam difíceis as projeções futuras do risco do aumento do ozono. As informações empíricas obtidas em condições climáticas atuais não devem ser extrapoladas no tempo, pois as mudanças nas relações funcionais e as características da planta mudam em resposta à mudança climática e ao desenvolvimento tecnológico. Assim, estudar as interações entre estes fatores é necessário para avaliar o risco futuro e definir objetivos de melhoria.

5. Conclusões e trabalho futuro

O trabalho apresentado teve como principal objetivo avaliar o risco de exposição da vinha duriense ao ozono troposférico, aplicando o modelo químico de transporte CHIMERE.

Este estudo começou por descrever os efeitos provocados pelo ozono na vegetação e em particular na videira. Destaca-se a falta de investigação focada na vinha e a necessidade de melhorar o conhecimento científico relativamente à interação do ozono com a planta a nível celular, que permitirá adotar indicadores e funções dose-resposta mais representativas da realidade da planta.

A validação realizada ao modelo conclui que os valores simulados de ozono cumprem os critérios de confiança estabelecidos pela Diretiva 2008/50/EC, mas melhorias ao nível da parametrização do uso do solo ou o uso de um inventário de emissões com melhor resolução podem conduzir a melhores resultados.

Os mapas de risco calculados com base do indicador de exposição AOT40, permitem concluir que a vinha duriense pode estar em risco. Os resultados mostram que o valor-alvo para a proteção da vegetação foi ultrapassado na maior parte da região do Douro, sobretudo na região Sul do Baixo Corgo e Cima Corgo, onde as excedências ultrapassam os 4500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ acima do limiar de 18 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. No entanto, os mapas de deposição seca indicam que os níveis mais elevados são encontrados no Douro Superior, sugerindo que o indicador de exposição está a sobrestimar os eventuais danos na vinha. Sugere, como trabalho futuro, aplicar também outros indicadores, por exemplo o indicador POD_γ (*Phyto-toxic Ozone Dose*).

Para quantificar os efeitos do ozono na RDD, aplicaram-se as funções exposição–resposta determinadas por Soja *et al.* (2004). Esta abordagem está associada muitas incertezas, as condições meteorológicas, o uso do solo, a variedade da videira e a sua fenologia são alguns dos fatores que influenciam a sua resposta. Aplicar funções determinadas noutros estudos pode não representar da melhor forma as especificidades da vinha da RDD. Para melhor aplicar as funções de Soja *et al.* (2004) será importante, no futuro, simular 3 anos consecutivos.

Adicionalmente, num cenário de alteração climática as projeções apontam para um aumento da concentração de ozono, que significa que os efeitos do ozono nas vinhas podem ser agravados. No entanto, estudos indicam que as mudanças no clima irão beneficiar a produção de vinho. Portanto como trabalho futuro é importante avaliar esta relação, realizando simulações da concentração de ozono na RDD em clima futuro.

Referências

AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE - **Estratégia Nacional Para o Ar 2020 – Cenários e Projeções para 2020**, Agência Portuguesa do Ambiente. 2015a.

AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE – **Programa nacional para as alterações climáticas 2020/2030**. Agência Portuguesa do Ambiente, 2015b.

AINSWORTH E.A., YENDREK C.R., SITCH S., COLLINS W.J., EMBERSON L.D. – The effects of tropospheric ozone on net primary productivity and implications for climate change. **Annual review of plant biology**. ISSN 1545-2123. 63 (2012) 637-661.

ANAV A., MENUT L., KHVOROSTYANOV D., VIOVY N. – Impact of tropospheric ozone on the Euro-Mediterranean vegetation. **Global Change Biology**. ISSN 1354-1013. 17:7 (2011) 2342-2359.

ANDRESEN T., AGUIAR F.B., CURADO M.J. – The Alto Douro Wine Region greenway. **Landscape and Urban Planning**. ISSN 0169-2046. 68:2-3 (2004) 289-303.

AQEG - **Air Quality and Climate Change: A UK Perspective**. Third Report of the Air Quality Expert Group (AQEG), prepared for the UK Department for Environment, Food and Rural Affairs (DEFRA), Scottish Executive, Welsh Assembly Government and Department of the Environment in Northern Ireland, London, UK, 2007.

ASHMORE M., EMBERSON L., KARLSSON P.E., PLEIJEL H. – New Directions: A new generation of ozone critical levels for the protection of vegetation in Europe. **Atmospheric Environment**. ISSN 1352-2310. 38:15 (2004) 2213-2214.

AVNERY S., MAUZERALL D.L., LIU J., HOROWITZ L.W. – Global crop yield reductions due to surface ozone exposure: 1. Year 2000 crop production losses and economic damage. **Atmospheric Environment**. ISSN 1352-2310. 45:13 (2011a) 2284-2296.

AVNERY S., MAUZERALL D.L., LIU J., HOROWITZ L.W. – Global crop yield reductions due to surface ozone exposure: 2. Year 2030 potential crop production losses and economic damage under two scenarios of O₃ pollution. **Atmospheric Environment**. ISSN 1352-2310. 45:13 (2011b) 2297-2309.

BATEIRA C., MARTINS L., SANTOS M., PEREIRA S. – **Cartografia da Susceptibilidade a Movimentos de Vertente na Região Demarcada do Douro**, Universidade Lusófona do Porto, 2011.

BLACK V.J., BLACK C.R., ROBERTS J.A., STEWART C.A. – Impact of ozone on the reproductive development of plants. **The New Phytologist**. ISSN 0028-646X. 147:3 (2000) 421-447.

BOOKER F., MUNTIFERING R., MCGRATH M., BURKEY K., DECOTEAU D., FISCUS E., MANNING W., KRUPA S., CHAPPELKA A., GRANTZ D. – The Ozone Component of Global Change: Potential Effects on Agricultural and Horticultural Plant Yield, Product Quality and

Interactions with Invasive Species. **Journal of Integrative Plant Biology**. ISSN 1672-9072. 51:4 (2009) 337-351.

BORREGO C., MONTEIRO A., FERREIRA J., MIRANDA A.I., COSTA A.M., CARVALHO A.C., LOPES M. – Procedures for estimation of modelling uncertainty in air quality assessment. **Environment International**. ISSN 0160-4120. 34:5 (2008) 613-620.

BORREGO C., MONTEIRO A., MARTINS H., FERREIRA J., FERNANDES A.P., RAFAEL S., MIRANDA A.I., GUEVARA M., BALDASANO J.M. – Air quality plan for ozone: an urgent need for North Portugal. **Air Quality, Atmosphere & Health**. ISSN 1873-9326. 9:5 (2016) 447-460.

BRITVEC M., REICHENAUER T.G., LJUBEŠIĆ N., SOJA G., EID M., PECINA M. – Ultrastructure changes in grapevine chloroplasts caused by increased tropospheric ozone concentrations. **Biologia**. ISSN 1392-0146. 56:4 (2001) 417-424.

CARTER W.P.L. – A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds. **Atmospheric Environment. Part A. General Topics**. ISSN 0960-1686. 24:3 (1990) 481-518.

CARVALHO A., MONTEIRO A., RIBEIRO I., TCHEPEL O., MIRANDA A.I., BORREGO C., SAAVEDRA S., SOUTO J.A., CASARES J.J. – High ozone levels in the northeast of Portugal: Analysis and characterization. **Atmospheric Environment**. ISSN 1352-2310. 44:8 (2010a) 1020-1031.

CARVALHO A., MONTEIRO A., SOLMAN S., MIRANDA A.I., BORREGO C. - Climate-driven changes in air quality over Europe by the end of the 21st century, with special reference to Portugal. **Environmental Science and Policy**. . ISSN 14629011. 13:6 (2010b) 445–458.

CASTAGNA A., RANIERI A. – Detoxification and repair process of ozone injury: From O₃ uptake to gene expression adjustment. **Environmental Pollution**. ISSN 0269-7491. 157:5 (2009) 1461-1469.

CHANG J.C., HANNA S.R. – Air quality model performance evaluation. **Meteorology and Atmospheric Physics**. ISSN 0177-7971. 87:1 (2004) 167-196.

CLRTAP - **Manual on methodologies and criteria for Modelling and Mapping Critical Loads & Levels and Air Pollution Effects, Risks and Trends**. Berlin: Federal Environmental Agency, 2004. ISBN 52/04.

CLRTAP - Mapping critical levels for vegetation. Em **Chapter III of Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends**. UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, 2015.

COE H., GALLAGHER M.W., CHOULARTON T.W., DORE C. – Canopy scale measurements of stomatal and cuticular O₃ uptake by sitka spruce. **Atmospheric Environment**. ISSN 1352-2310. 29:12 (1995) 1413-1423.

CORREIA C. - **Simulação do ozono no ar ambiente no Nordeste Transmontano**. Tese de Mestrado, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, 2007.

DENTENER F, KEATING T, AKIMOTO H. (eds) - **Hemispheric transport of air pollution Part A: ozone and particulate matter**. Air pollution studies No. 17. New York and Geneva: UNITED NATIONS, 2010.

DUNCAN B., WEST J., YOSHIDA Y., FIORE A., ZIEMKE J. - The influence of European pollution on ozone in the Near East and northern Africa. **Atmospheric Chemistry and Physics**. ISSN 1680-7324. 8:8 (2008) 2267–2283.

EEA - **Air quality in Europe — 2016 report**. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2016. ISBN 978-92-9213-847-9.

EMBERSON L., ASHMORE M., CAMBRIDGE H., SIMPSON D., TUOVINEN J. - Modelling stomatal ozone flux across Europe. **Environmental Pollution**. ISSN 02697491. 109:3 (2000) 403–413.

EMBERSON L., SIMPSON D., TUOVINEN J., ASHMORE M., CAMBRIDGE H. - **Towards a model of ozone deposition and stomatal uptake over Europe**. Norwegian Meteorological Institute. EMEP/MSC-W, 2000.

ERISMAN J., PUL, VAN PUL A., WYERS P. - Parametrization of surface resistance for the quantification of atmospheric deposition of acidifying pollutants and ozone **Atmospheric Environment**. . ISSN 13522310. 28:16 (1994) 2595–2607.

FENG Z., KOBAYASHI K. AINSWORTH E. - Impact of elevated ozone concentration on growth, physiology, and yield of wheat (*Triticum aestivum* L.): A meta-analysis. **Global Change Biology**. ISSN 13541013. 14:11 (2008) 2696–2708.

FERNANDES A., GUERRA M., RIBEIRO R., RODRIGUES S. - **Relatório do Estado do Ambiente 2016**. Agência Portuguesa do Ambiente, 2016.

FUHRER J. - Ozone risk for crops and pastures in present and future climates. **Naturwissenschaften**. ISSN 0028-1042. 96:2 (2009) 173–194.

GAMA C., Nunes T., Marques M., Ferreira F. - Contribution of long-range transport to the ozone levels recorded in the Northeast of Portugal. Conference: **EGU General Assembly 2009**, At Vienna, Austria, Volume: 11, 2009.

GAMA C. - **Ozono no Nordeste Transmontano: problema local ou regional**. Tese de Mestrado, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, 2008.

GENCARELLI C., HEDGECKOCK I., SPROVIERI F., SCHIRMANN G., PIRRONE N. - Importance of Ship Emissions to Local Summertime Ozone Production in the Mediterranean Marine Boundary Layer: A Modeling Study. **Atmosphere**. . ISSN 2073-4433. 5:4 (2014) 937–958.

GRULKE N., ALONSO R., NGUYEN T., CASCIO C., DOBROWOLSKI W. - Stomata open at night in pole-sized and mature ponderosa pine: implications for O₃ exposure metrics. **Tree physiology**. ISSN 0829-318X. 24:9 (2004) 1001–1010.

GRÜNHAGE L., KRAUSE G., KÖLLNER B., BENDER J., WEIGEL H., JÄGER H., GUDERIAN R., - A new flux-orientated concept to derive critical levels for ozone to protect vegetation. **Environmental Pollution**. ISSN 02697491. 111:3 (2001) 355–362.

GRÜNHAGE L., KRUPA S., LEGGE A., JÄGER H., - Ambient flux-based critical values of ozone for protecting vegetation: Differing spatial scales and uncertainties in risk assessment. **Atmospheric Environment**. ISSN 1352-2310. 38:15 (2004) 2433–2437.

GUENTHER A., KARL T., HARLEY P., WIEDINMYER C., PALMER P., GERON C. - Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). **Atmospheric Chemistry and Physics**. ISSN 1680-7324. 6:11 (2006) 3181–3210.

GUERREIRO C., FOLTESCU V., LEEUW F. - Air quality status and trends in Europe. **Atmospheric Environment**. ISSN 1352-2310. 98 (2014) 376–384.

HEATH R. - Initial Events in Injury to Plants by Air Pollutants. **Annual Review of Plant Physiology**. ISSN 0066-4294. 31:1 (1980) 395–431.

HECK W., TAYLOR O., ADAMS R., BINGHAM G., MILLER J., PRESTON E., WEINSTEIN L., - Assessment of Crop Loss from Ozone. **Journal of the Air Pollution Control Association**. ISSN 0002-2470. 32:4 (1982) 353–361.

HECK W., CURE W., RAWLINGS J., ZARAGOZA L., HEAGLE A., HEGGESTAD H., KOHUT R., KRESS L., TEMPLE P. - Assessing Impacts of Ozone on Agricultural Crops: I Overview Assessing Impacts of Ozone on Agricultural Crops: I. Overview. **Journal of the Air Pollution Control Association**. ISSN 0002-2470. 347 (1984) 729–735. 3

HOLLAND M., KINGHORN S., EMBERSON L., CINDERBY S., ASHMORE M., MILLS G., HARMENS H. - **Development of a framework for probabilistic assessment of the economic losses caused by ozone damage to crops in Europe**. Centre for Ecology and Hydrology, 2006.

KOVATS R, VALENTINI R., BOUWER L., GEORGOPOULOU E., JACOB D., MARTIN E., ROUNSEVELL M., SOUSSANA S. - Europe. em: **Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part B: Regional Aspects**. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press, 2014. pp. 1267-1326

IVV - **Vinhos e Aguardentes de Portugal Anuário 2000/2001**. Lisboa: Eurostandarte, 2002. ISBN 972-8023-30-8.

IVV - **Vinhos e Aguardentes de Portugal Anuário 2009**. Lisboa: IVV, I.P. - Instituto da Vinha e do Vinho, I.P. Lisboa, 2010. ISBN 978-972-8023-39-3.

IVV - **Vinhos e Aguardentes de Portugal Anuário 2015**. Lisboa: Enigma Editores, 2016. ISBN 978-972-8023-42-3.

JACOB, D.J., WINNER D. - Effect of climate change on air quality. **Atmospheric Environment**. ISSN 1352-2310. 43:1 (2009) 51-63.

JONES G. - **Uma Avaliação do Clima para a Região Demarcada do Douro: uma análise das condições climáticas do passado, presente e futuro para a produção de vinho.** ADVID - Associação para o Desenvolvimento da Viticultura Duriense, 2013. ISBN 978-989-98368-0-8.

KARLSSON P. G., KARLSSON P.E., SOJA G., VANDERMEIREN K., PLEIJEL H. - Test of the short-term critical levels for acute ozone injury on plants - Improvements by ozone uptake modelling and the use of an effect threshold. **Atmospheric Environment**. ISSN 1352-2310. 38:15 (2004) 2237–2245.

KARLSSON P. E., PLEIJEL H., BELHAJ M., DANIELSSON H., DAHLIN B., ANDERSSON M., HANSSON M., MUNTHE J., GRENNFELT P. - Economic assessment of the negative impacts of ozone on crop yields and forest production. A case study of the estate Ostads Säteri in southwestern Sweden. **Ambio**. ISSN 0044-7447. 34:1 (2005) 32–40.

KLINGBERG J., ENGARDT M., UDDLING J., KARLSSON P., PLEIJEL H. - Ozone risk for vegetation in the future climate of Europe based on stomatal ozone uptake calculations. **Tellus**. ISSN 02806495. 63:1 (2011) 174–187.

KONOVALOV I., ELANSKIIB N., ZVYAGINTSEVC A., BELIKOV I., BEEKMANND M. - Validation of chemistry transport model of the lower atmosphere in the central European region of Russia using ground-based and satellite measurement data. **Russian Meteorology and Hydrology**. ISSN 1068-3739. 34:4 (2009) 236–242.

LMD, INERIS, LISA - Documentation of the chemistry-transport model - CHIMERE [version chimere 2016a]. 2016.

LAISK, A; KULL, O.; MOLDAU, H. - Ozone concentration in leaf intercellular air spaces is close to zero. **Plant Physiology**. ISSN 0032-0889. 90:3 (1989) 1163–1167.

LEFOHN A., MUSSELMAN R. - **Development of Ozone Thresholds for Vegetation Air Quality Related Value (AQRV).** A.S.L. & Associates, 2012.

LJUBESIC N., BRITVEC M. - Tropospheric ozone-induced structural changes in leaf mesophyll cell walls in grapevine plants. **Biologia**. ISSN 0006-3088. 61:1 (2006) 85–90.

LORENZINI G., TRIOLO E., MATERAZZI A., - Evidence of visible injury to crop species by ozone in Italy. **Rivista di ortoflorofrutticoltura italiana**. ISSN 0035-5968. 68:2 (1984) 81-84.

MAGALHÃES N. - **Manual de Boas Práticas Vitícolas na Região Demarcada do Douro.** Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto, I.P., 2012. ISBN 978-972-734-282-2.

MALHEIRO A., SANTOS J., FRAGA H., PINTO J. - Climate change scenarios applied to viticultural zoning in Europe. **Climate Research**. ISSN 0936577X. 43:3 (2010) 163–177.

MASSMAN, W. J. - Toward an ozone standard to protect vegetation based on effective dose: A review of deposition resistances and a possible metric. **Atmospheric Environment**. ISSN 1352-2310. 38:15 (2004) 2323–2337.

MATEUS P., FERNANDES P. - Forest Fires In Portugal: Dynamics, Causes And Policies. Em **Forest Context and Policies in Portugal**. Springer International Publishingm, 2014. ISBN 978-3-319-08455-8. pp 97-115.

MAUZERALL L., WANG X. - Protecting agricultural crops from the effects of tropospheric ozone exposure: Reconciling Science and Standard Setting in the United States, Europe, and Asia. **Annual Review of Energy and the Environment**. ISSN 1056-3466. 26:1 (2001) 237–268.

MILLS G., PLEIJEL H., BRAUN S., BÜKER P., BERMEJO V., CALVO E., DANIELSSON H., EMBERSON L., FERNÁNDEZ I., GRÜNHAGE L., HARMENS H., HAYES F., KARLSSON, P., SIMPSON, D. - New stomatal flux-based critical levels for ozone effects on vegetation. **Atmospheric Environment**. ISSN 13522310. 45:28 (2011) 5064–5068.

MONTEIRO A., VAUTARD R., BORREGO C., MIRANDA A. - Long-term simulations of photo oxidant pollution over Portugal using the CHIMERE model. **Atmospheric Environment**. ISSN 13522310. 39:17 (2005) 3089–3101.

MONTEIRO A., STRUNK A., CARVALHO A., TCHEPEL O., MIRANDA A., BORREGO C., SAAVEDRA S., RODRÍGUEZ A., SOUTO J., CASARES J., FRIESE E., ELBERN H. - Investigating a high ozone episode in a rural mountain site. **Environmental Pollution**. ISSN 02697491. 162 (2012) 176–189.

MONTEIRO A., GOUVEIA S., SCOTTO M, LOPES J., GAMA C., FELICIANO M., MIRANDA, A. - Investigating ozone episodes in Portugal: a wavelet-based approach. **Air Quality, Atmosphere & Health**. ISSN 1873-9318. (2015) 1–9.

MUSSELMAN R., KENDER W., CROWE D. - Determining air pollutant effects on the growth and productivity of «Concord» grapevines using open-top chambers. **Journal of the American Society for Horticultural Science**. ISSN 0003-1062. 103:5 (1978) 645–648.

MUSSELMAN R., LEFOHN A., MASSMAN W., HEATH, R - A critical review and analysis of the use of exposure- and flux-based ozone indices for predicting vegetation effects. **Atmospheric Environment**. ISSN 1352-2310. 40:10 (2006) 1869–1888.

MUSSELMAN C., MINNICK T. - Nocturnal stomatal conductance and ambient air quality standards for ozone. **Atmospheric Environment**. ISSN 1352-2310. 34:5 (2000) 719–733.

PELLEGRINI E., CAMPANELLA A., PAOLOCCI M., TRIVELLINI A., GENNAI C., MUGANU M., NALI C., LORENZINI G. - Functional leaf traits and diurnal dynamics of photosynthetic parameters predict the behavior of grapevine varieties towards ozone. **PLoS ONE**. ISSN 1932-6203. 10:8 (2015).

PLEIJEL H., DANIELSSON H., KARLSSON G.P., GELANG J., KARLSSON P.E., SELLDÉN G. - An ozone flux–response relationship for wheat. **Environmental Pollution**. ISSN 0269-7491. 109:3 (2000) 453–462.

PLEIJEL H., DANIELSSON H., OJANPERÄ K., DE TEMMERMAN L., HÖGY P., BADIANI M., KARLSSON P. E. - Relationships between ozone exposure and yield loss in European wheat and potato - a comparison of concentration - and flux-based exposure indices. **Atmospheric Environment**. ISSN 1352-2310. 38:15 (2004) 2259–2269.

PLEIJEL H., DANIELSSON H., EMBERSON L., ASHMORE M., MILLS G. - Ozone risk assessment for agricultural crops in Europe: Further development of stomatal flux and flux-response relationships for European wheat and potato. **Atmospheric Environment**. ISSN 1352-2310. 41:14 (2007) 3022–3040.

REID N., MISRA P., AMMAN M., HALES J. - Air quality modeling for policy development. **Journal of Toxicology and Environmental Health. Part A**. ISSN 1087-2620. 70:3–4 (2007) 295–310.

RICHARDS B. L., MIDDLETON J. T., HEWITT W. B., - Air pollution with relation to agronomic crops. V. Oxidant stipple of grape. **Agronomy Journal**. ISSN 1435-0645. 50 (1958) 559–561.

SACCHELLI S., FABBRIZZI S., MENGHINI S. - Climate change effects and adaptation strategies in the wine sector: a quantitative literature review. **Wine Economics and Policy**. ISSN 2212-9774. 5:2 (2016) 114–126.

SANDERMANN H. - Ozone and Plant Health. **Annual Review of Phytopathology**. ISSN 0066-4286. 34:1 (1996) 347–366.

SANTOS J., GRÄTSCH S., KARREMANN M., JONES G., PINTO J. - Ensemble projections for wine production in the Douro Valley of Portugal. **Climatic Change**. ISSN 0165-0009. 117:1–2 (2013) 211–225.

SANTOS J., MALHEIRO A., KARREMANN M., PINTO J. - Statistical modelling of grapevine yield in the Port Wine region under present and future climate conditions. **International Journal of Biometeorology**. ISSN 00207128. 55:2 (2011) 119–131.

SEINFELD J., PANDIS S. - **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. 3^a ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2016. ISBN 9781119221166.

SIMPSON D., ASHMORE M. R., EMBERSON L., TUOVINEN J. P. - A comparison of two different approaches for mapping potential ozone damage to vegetation. A model study. **Environmental Pollution**. ISSN 0269-7491. 146:3 (2007) 715–725.

SIMPSON D., BENEDICTOW A., BERGE H., BERGSTRÖM R., EMBERSON L. D, FAGERLI H., FLECHARD C. R., HAYMAN G. D, GAUSS M., JONSON J. E., JENKIN M. E., NYÍRI A., RICHTER C., SEMEENA V. S., TSYRO S., TUOVINEN J., VALDEBENITO, Á., WIND P. - The EMEP MSC-W chemical transport model. - technical description. **Atmospheric Chemistry and Physics**. ISSN 1680-7324. 12:16 (2012) 7825–7865.

SIMPSON D., TUOVINEN J. P., EMBERSON L., ASHMORE M. R. - Characteristics of an ozone deposition module II: Sensitivity analysis. **Water, Air, and Soil Pollution**. ISSN 0049-6979. 143:1–4 (2003) 123–137.

SOJA, G. et al. - Ozone Sensitivity of Grapevine (*Vitis vinifera* L.): Evidence for a Memory Effect in a Perennial Crop Plant?. **Phyton**. ISSN 0079-2047. 37:3 (1997) 265–270.

SOJA G., REICHENAUER T., EID M., SOJA A. M., SCHABER R., GANGL H. - Long-term ozone exposure and ozone uptake of grapevines in open-top chambers. **Atmospheric Environment**. ISSN 1352-2310. 38 (2004) 2313–2321.

SOLAZZO E., BIANCONI R., VAUTARD R., APPEL K., MORAN M., HOGREFE C., BESSAGNET B., BRANDT J., CHRISTENSEN J., CHEMEL C., COLL I., DENIER H., FERREIRA J., GALMARINI S. - Model evaluation and ensemble modelling of surface-level ozone in Europe and North America in the context of AQMEII. **Atmospheric Environment**. ISSN 1352-2310. 53 (2012) 60–74.

THUNIS P., PEDERZOLI A., PERNIGOTTI D. - Performance criteria to evaluate air quality modeling applications. **Atmospheric Environment**. ISSN 1352-2310. 59 (2012) 476–482.

U.S. EPA. - **Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants Volume I of III (Final Report, 1996)**. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 1996. EPA/600/AP-93/004aF (NTIS PB94173127).

U.S. EPA. - **Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants Volume I of III**. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2006a. EPA/600/R-05/004aF-cF.

U.S. EPA. - **Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants Volume III of III**. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2006b. EPA/600/R-05/004aF-cF.

VALARI M., MENUT L. - Transferring the heterogeneity of surface emissions to variability in pollutant concentrations over urban areas through a chemistry-transport model. **Atmospheric Environment**. ISSN 1352-2310. 44:27 (2010) 3229–3238.

VALINHAS M., - **Modelação Da Deposição De Poluentes Atmosféricos: Aplicação Ao Conceito De Cargas Críticas**. Tese de Mestrado, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, 2000.

VAN DINGENEN R., DENTENER F., RAES F., KROL M., EMBERSON L., COFALA J. - The global impact of ozone on agricultural crop yields under current and future air quality legislation. **Atmospheric Environment**. ISSN 13522310. 43:3 (2009) 604–618.

VAN LOON M., VAUTARD R., SCHAAP M., BERGSTROM R., BESSAGNET B., BRANDT J., BUILTJESC P.J.H., CHRISTENSEN J.H., CUVELIER C., GRAFF A., JONSON J.E., KROL M., LANGNERD J., ROBERTSJ P., ROUILE L., STERNK R., TARRASÓN L., THUNIS P., VIGNATI E., WHITE L., WIND P. - Evaluation of long-term ozone simulations from seven regional air quality models and their ensemble. **Atmospheric Environment**. 41 (2007) 2083–2097.

VAUTARD R., BUILTJES P., THUNIS P., CUVELIER C., BEDOGNI M., BESSAGNET B., HONORÉ C., MOUSSIOPOULOS N., PIROVANO G., SCHAAP M., STERN R., TARRASON L., WIND P. - Evaluation and intercomparison of Ozone and PM10 simulations by several chemistry transport models over four European cities within the CityDelta project. **Atmospheric Environment**. ISSN 1352-2310. 41:1 (2007) 173–188.

VAUTARD R., BEEKMANN M., ROUX J., GOMBERT D. – Validation of a hybrid forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area. **Atmospheric Environment**. ISSN 1352-2310. 35:14 (2001) 2449-2461.

VIAENE P., JANSSEN S., THUNIS P., CUVELIER C., TRIMPENEERS E., WESSELING, J. - **Guidance Document on Model Quality Objectives and Benchmarking**. FAIRMODE, 2015.

VINGARZAN R. – A review of surface ozone background levels and trends. **Atmospheric Environment**. ISSN 1352-2310. 38:21 (2004) 3431-3442.

WANG D., HINCKLEY T.M., CUMMING A.B., BRAATNE J. – A comparison of measured and modeled ozone uptake into plant leaves. **Environmental Pollution**. ISSN 0269-7491. 89:3 (1995) 247-254.

WEINSTEIN L.H – Effects of air pollution on grapevines. **Vitis**. ISSN 0042-7500. 23:4 (1984) 274-303.

WESELY M. L. – Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models. **Atmospheric Environment** (1967). ISSN 1352-2310. 23:6 (1989) 1293-1304.

ZYRYANOV D., FORET G., EREMENKO M., BEEKMANN M., CAMMAS J.P., D'ISIDORO M., ELBERN H., FLEMMING J., FRIESE E., KIOUTSIOUTKIS I., MAURIZI A., MELAS D., MELEUX F., MENUT L., MOINAT P., PEUCH V.H., POUPKOU A., RAZINGER M., SCHULTZ M., STEIN O., SUTTIE A.M., VALDEBENITO A., ZEREFOS C., DUFOUR G., BERGAMETTI G., FLAUD J.M. – 3-D evaluation of tropospheric ozone simulations by an ensemble of regional Chemistry Transport Model. **Atmospheric Chemistry and Physics**. ISSN 1680-7324. 12:7 (2012) 3219-3240.

Legislação

Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. EUROPEAN PARLIAMENT, CONCIL OF THE EUROPEAN UNION - **Official Journal of the European Communities**. (2008) 1–44.

Directive 2001/81/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2001 on national emission ceilings for certain atmospheric pollutants. EUROPEAN PARLIAMENT, CONCIL OF THE EUROPEAN UNION - **Official Journal of the European Communities**. L 309 (2001) 22–30.

Directive (EU) 2016/2284 of the European Parliament and of the Council of 14 December 2016 on national emission ceilings for certain atmospheric pollutants amending Directive 2003/35/EC and repealing Directive 2001/81/EC (Text with EEA relevance). EUROPEAN PARLIAMENT, COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION - **Official Journal of the European Union**. (2016) 1–31.

Webgrafia

[URL 1] IPDV - **Região** [Em linha].[Consult. 22 fev. 2017]. Disponível em WWW:<URL:<https://www.ivdp.pt/pagina.asp?codPag=16>>.

[URL 2] EBERLY COLLEGE OF SCIENCE; PENNSYLVANIA STATE UNIVERSITY - **Introductory Biology I** [Em linha] [Consult. 24 abr. 2017]. Disponível em WWW:<URL:https://online.science.psu.edu/biol011_sandbox_7239/node/7439>.

[URL 3] WRF - **The Weather Research & Forecasting Model**. [Em linha] [Consult. 21 março 2017] Disponível em WWW:<URL: <http://wrf-model.org>>.

[URL 4] EMEP - **Centre on Emission Inventories and Projections**. [Em linha] [Consult. 21 março 2017] Disponível em WWW:<URL:<http://www.ceip.at/webdab-emission-database>>.

[URL 5] EUROPEAN ENVIRONMNET AGENCY - **AirBase - The European air quality database** [Em linha]. [Consult. 5 dez. 2016]. Disponível em WWW:<URL:<https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/airbase-the-european-air-quality-database-8#tab-figures-produced>>.

[URL 6] PORDATA - **Incêndios florestais e área ardida - Continente - Portugal** [Em linha].[Consult. 14 mai. 2017]. Disponível em WWW:<URL:<http://www.pordata.pt/Portugal/Incêndios+florestais+e+área+ardida+-+Continente-1192>>.

[URL 7] JOINT RESEARCH CENTER - **FAIRMODE - Forum for air quality modelling in Europe** [Em linha]. [Consult. 2 mai. 2017]. Disponível em WWW:URL:<http://fairmode.ew.eea.europa.eu/>

[URL 8] EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY - **Ozone AOT40 for crops, 2004** [Em linha] [Consult. 21 maio 2017] Disponível em WWW:<URL: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/ozone-aot40-for-crops-2004>>.

Anexo A – Resultados da Validação

No presente anexo são apresentados, na forma de tabelas, os dados estatísticos relativos ao O₃ e ao NO₂ obtidos para cada estação de monitorização de qualidade do ar e as séries temporais relativas às estações que não foram selecionadas anteriormente para apresentar. Note-se que a escala das figuras foi adaptada de modo a representar da melhor forma os resultados obtidos.

A.1. Validação anual para o ozono

Tabela A.1 - Dados estatísticos relativos à validação de O₃ para o ano de 2004.

Estações	Tipo	BIAS (µg/m ³)	r	EQM (µg/m ³)
DRN	Rural	8,96	0,53	23,17
ERV	Rural	-11,14	0,59	26,41
ES0013R	Rural	0,90	0,58	18,31
ES0016R	Rural	-17,79	0,62	25,95
ES1616A	Rural	-21,30	0,63	33,94
EST	Rural	-28,72	0,56	42,30
FUN	Rural	-16,59	0,62	28,80
CUS	Suburbana	-21,94	0,74	30,24
ERM	Suburbana	-23,70	0,75	31,20
ES1224A	Suburbana	-18,07	0,74	29,68
FRO	Suburbana	-34,42	0,57	41,79
ILH	Suburbana	-23,07	0,56	35,49
LEC	Suburbana	-26,48	0,71	33,90
PER	Suburbana	-19,71	0,57	33,21
VNF	Suburbana	-18,22	0,75	30,20
VNT	Suburbana	-26,24	0,64	34,84
ES1449A	Urbana	-22,33	0,72	30,35
ES1615A	Urbana	-15,93	0,61	32,37
IGE	Urbana	-29,56	0,50	39,13
STR	Urbana	-29,30	0,67	38,67

A.1.1. Estações Rurais

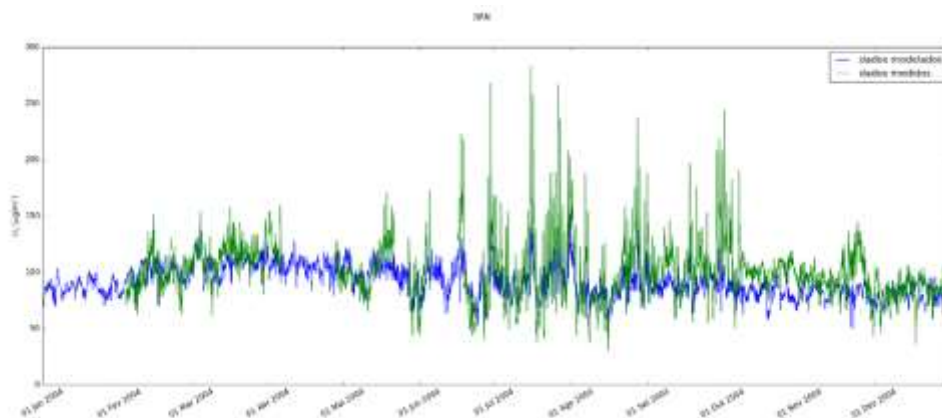


Figura A.1 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação de fundo rural Douro Norte.

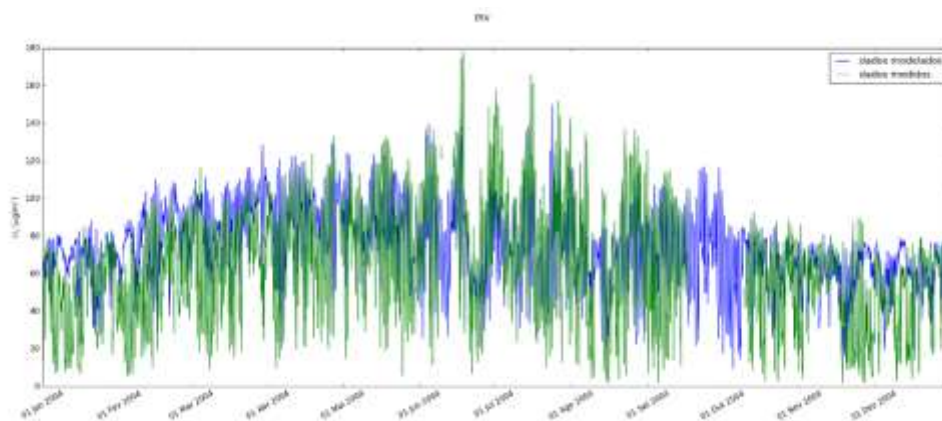


Figura A.2 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação de fundo rural Ervedeira.

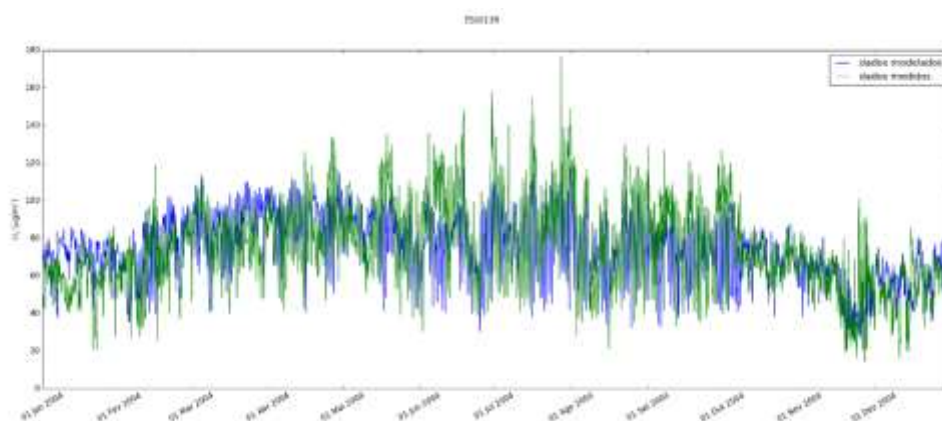


Figura A.3 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação de fundo rural Peñausende.

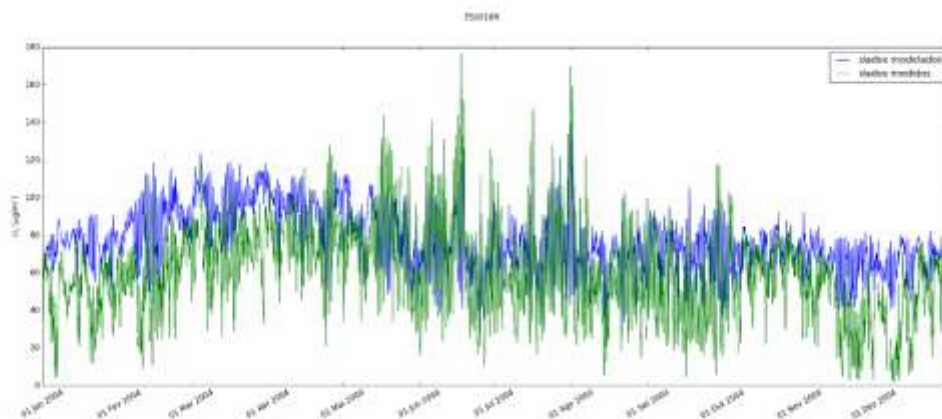


Figura A.4 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação de fundo rural “O Savião”.

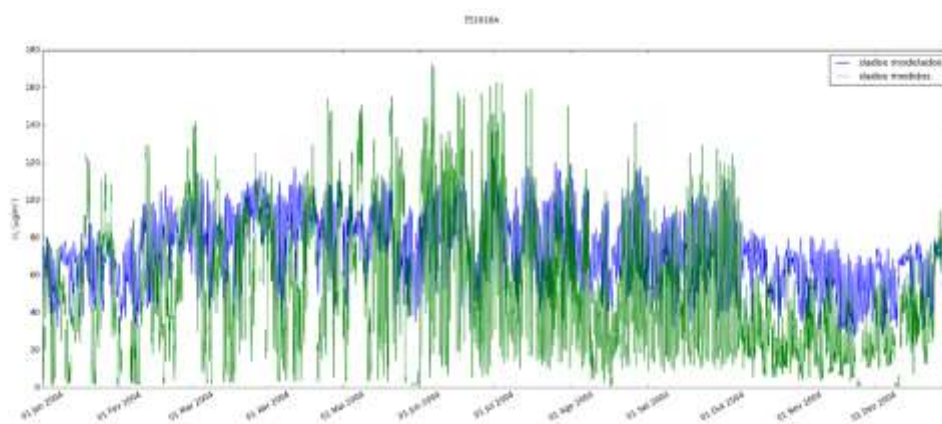


Figura A.5 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação de fundo rural Monfragüe.

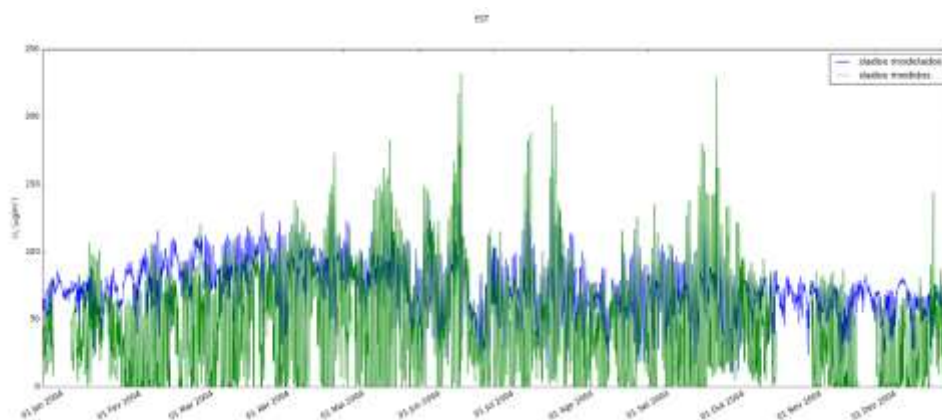


Figura A.6 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação de fundo rural Estarreja.

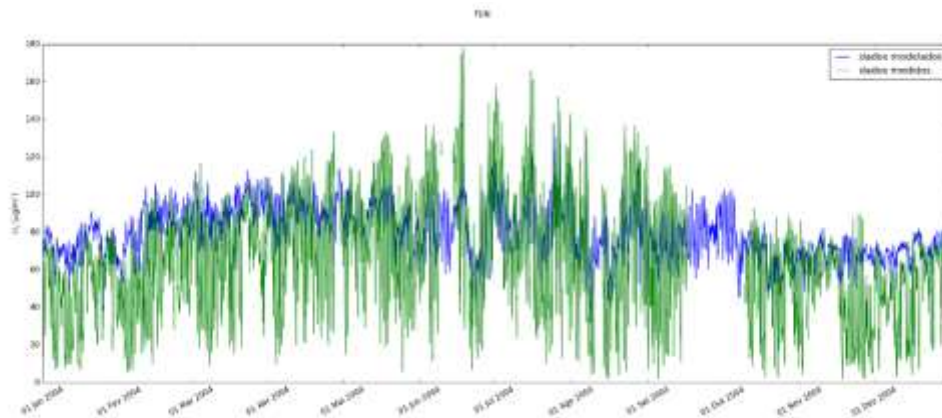


Figura A.7 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação de fundo rural Fundão.

A.1.2. Estações Suburbanas

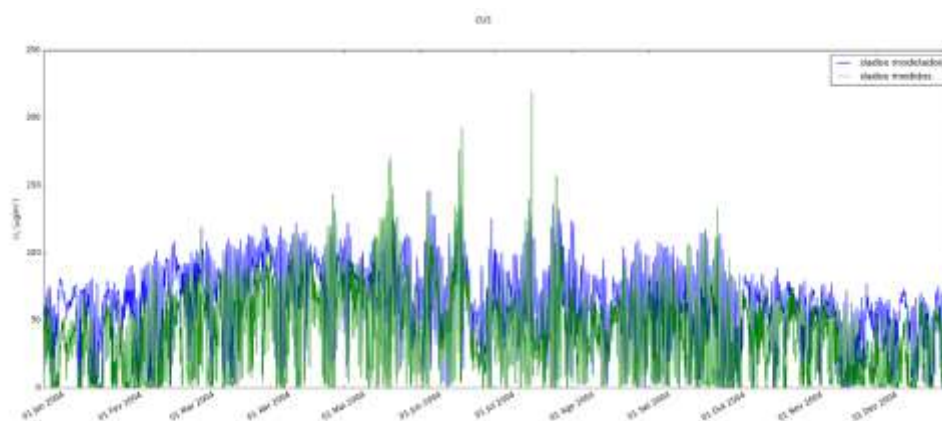


Figura A.8 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Custódias-Matosinhos.

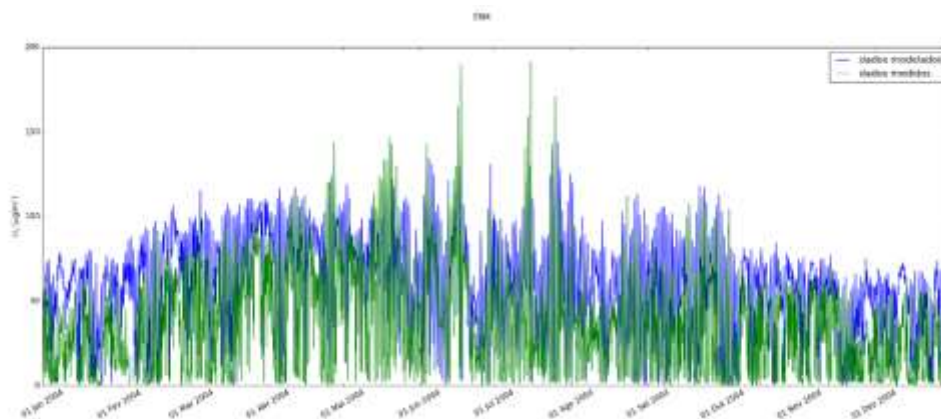


Figura A.9 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Ermesinde-Valongo.

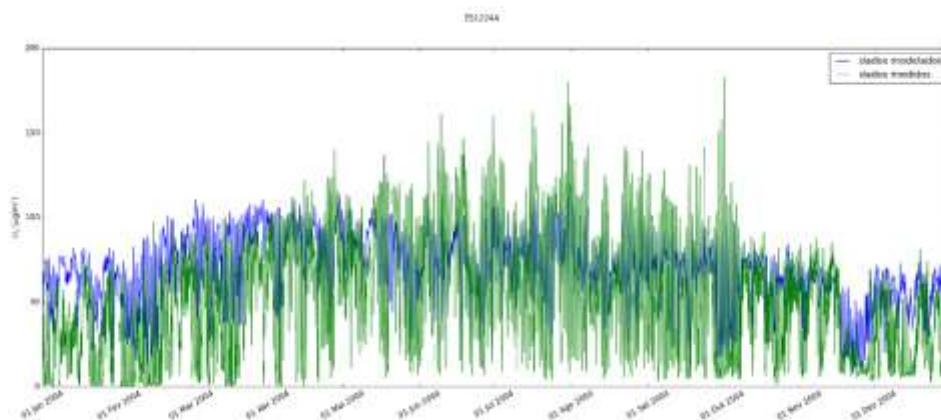


Figura A.10 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo "Cementerio del Carmen".

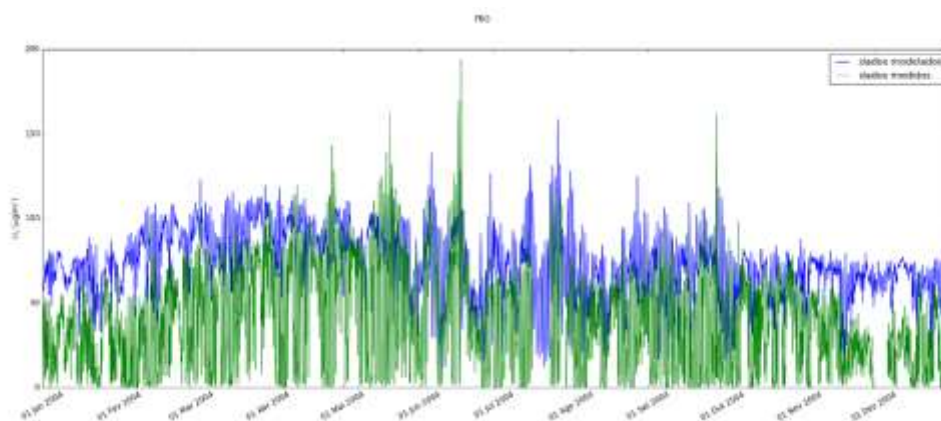


Figura A.11 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Frossos-Braga.

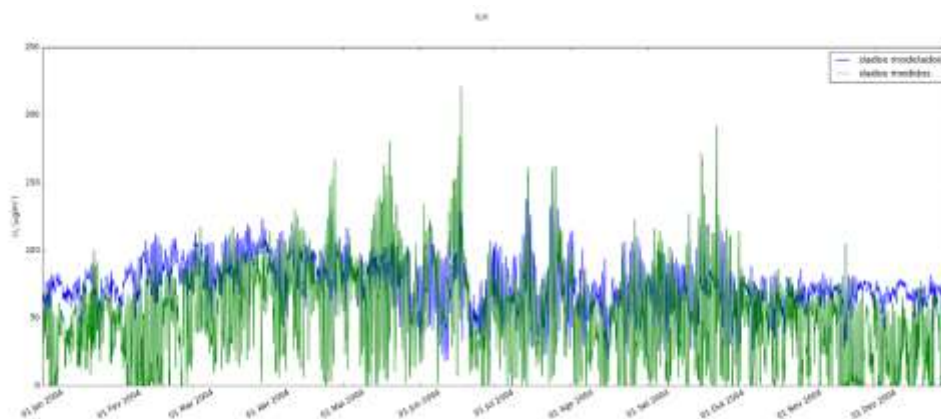


Figura A.12 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Ílhavo.

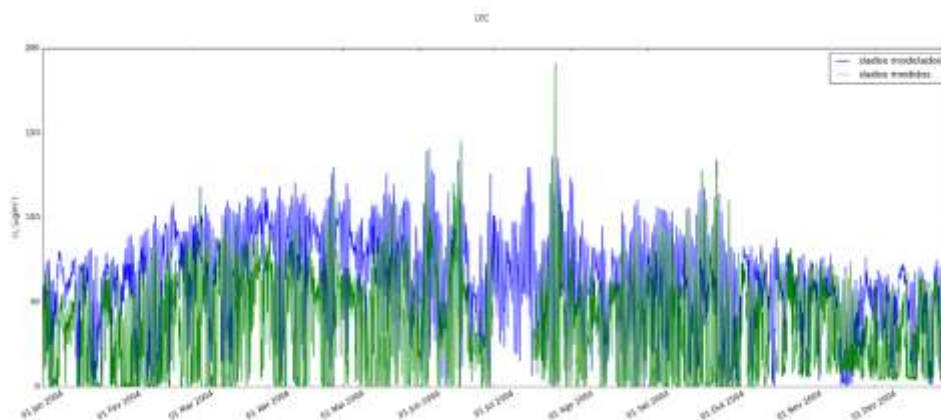


Figura A.13 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Leça do Balio-Matosinhos.

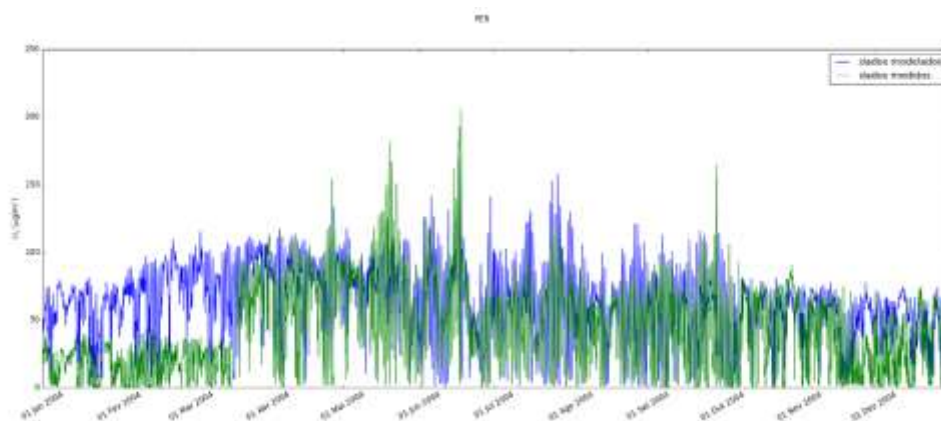


Figura A.14 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Meco-Perafita.

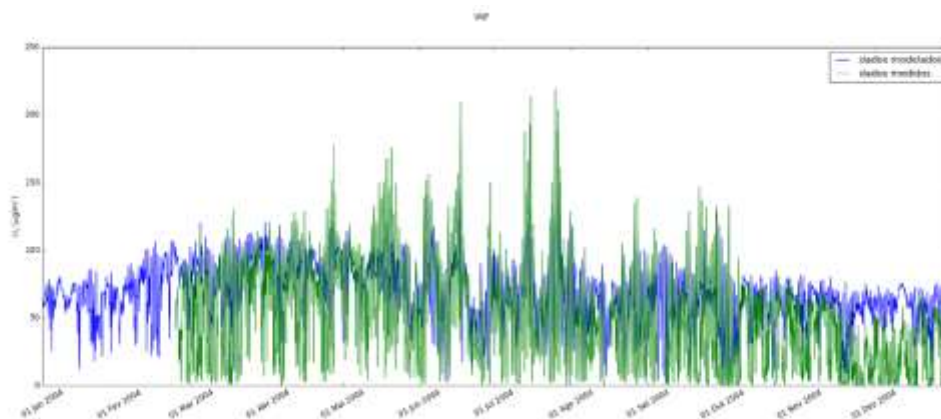


Figura A.15 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Calendário-Vila Nova de Famalicão.

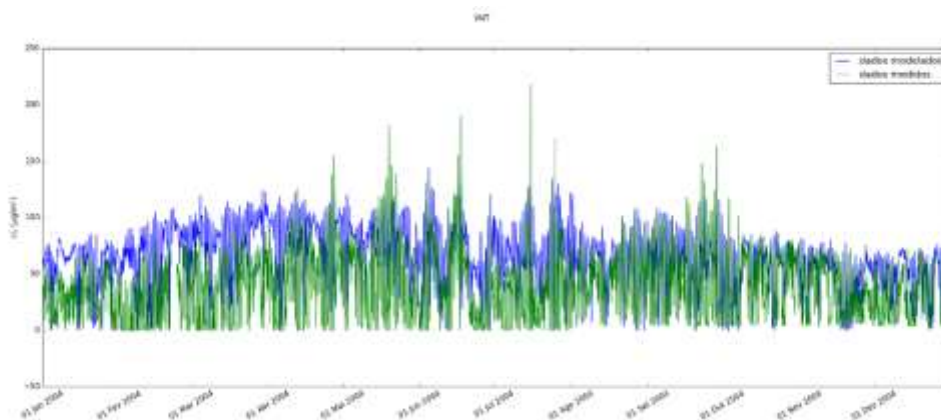


Figura A.16 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Vila Nova da Telha-Maia.

A.1.3. Estações Urbanas

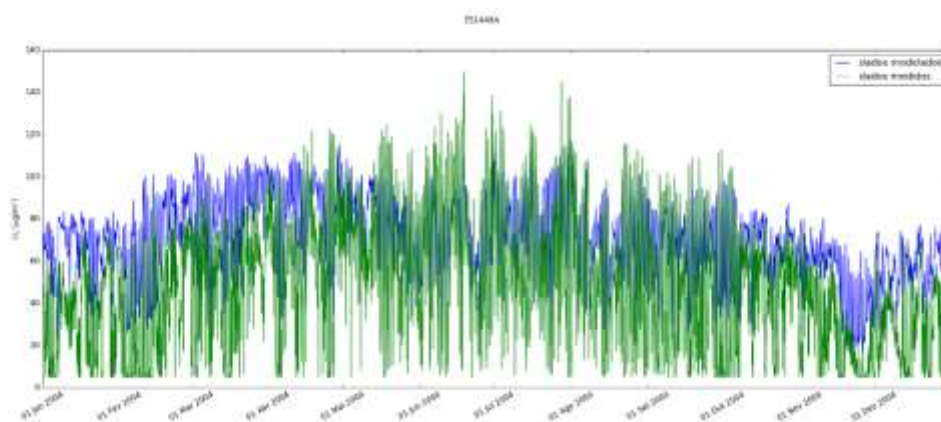


Figura A.17 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação urbana de fundo Salamanca.

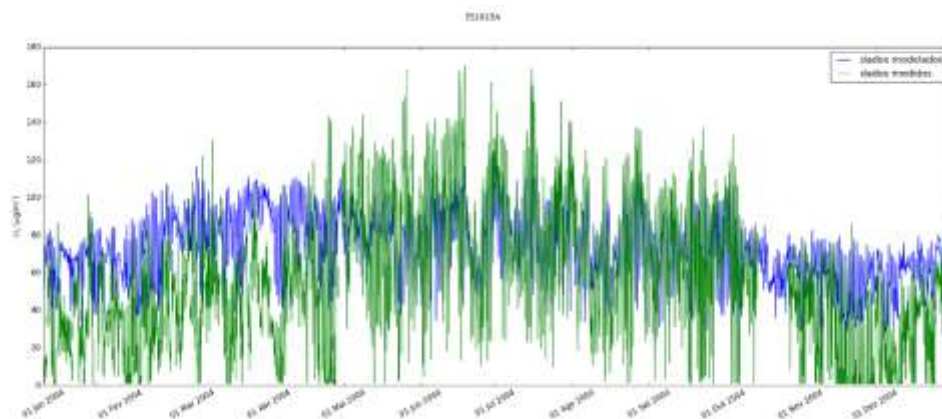


Figura A.18 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação urbana de fundo Cáceres.

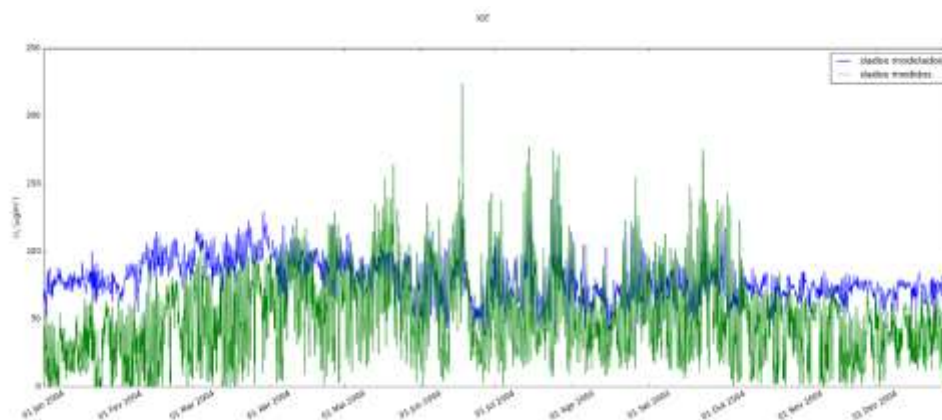


Figura A.19 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação urbana de fundo Instituto Geofísico de Coimbra

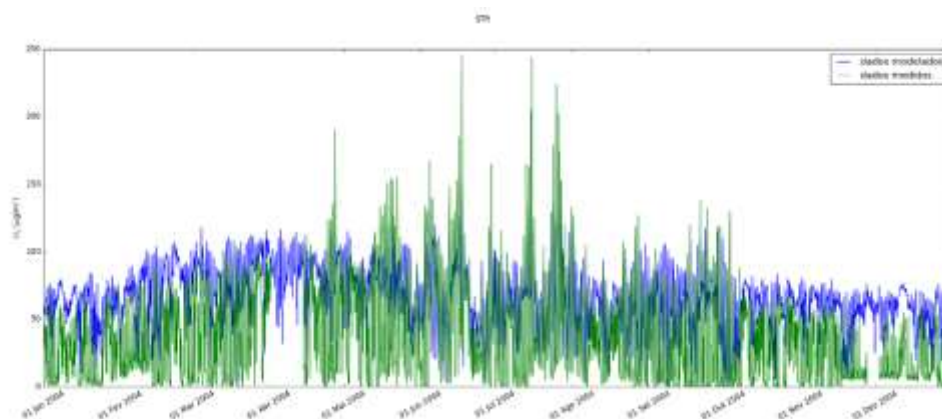


Figura A.20 - Série temporal da concentração de O_3 para o ano de 2004, na estação urbana de fundo Santo Tirso.

A.2. Validação anual para o NO₂

Tabela A.2 - Dados estatísticos relativos à validação de NO₂ para o ano de 2004.

Estações	Tipo	BIAS (µg/m ³)	r	EQM (µg/m ³)
DRN	Rural	0,73	0,21	2,95
ERV	Rural	-1,23	0,18	9,04
ES0013R	Rural	2,09	0,50	3,48
ES0016R	Rural	2,28	0,41	4,93
ES1616A	Rural	1,92	0,17	3,41
EST	Rural	9,56	0,38	17,81
FUN	Rural	5,94	0,25	8,41
CUS	Suburbana	4,48	0,13	28,07
ERM	Suburbana	6,01	0,44	22,61
FRO	Suburbana	21,20	0,32	28,30
ILH	Suburbana	9,20	0,24	14,10
LEC	Suburbana	4,69	0,45	22,02
PER	Suburbana	-1,61	0,36	20,87
VNT	Suburbana	0,67	0,48	18,70
ES1449A	Urbana	21,81	0,22	26,10
ES1615A	Urbana	8,72	0,36	14,26
IGE	Urbana	17,46	0,41	22,61
STR	Urbana	13,77	0,26	23,82

A.2.1. Estações Rurais

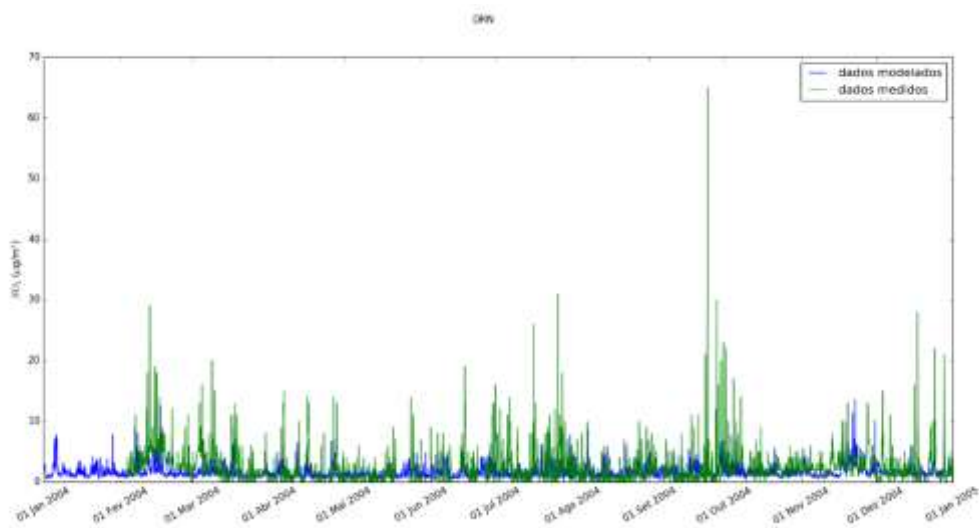


Figura A.21 - Série temporal da concentração de O₃ para o ano de 2004, na estação rural de fundo Douro Norte.

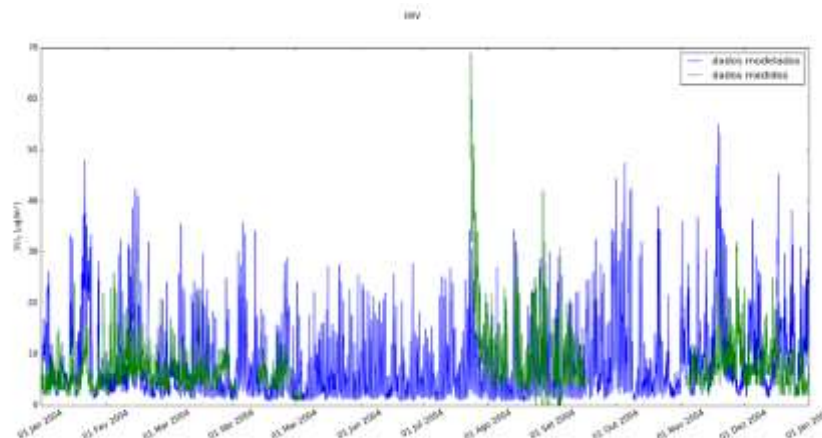


Figura A.22 - Série temporal da concentração de NO₂ para o ano de 2004, na estação rural de fundo Ervedeira.

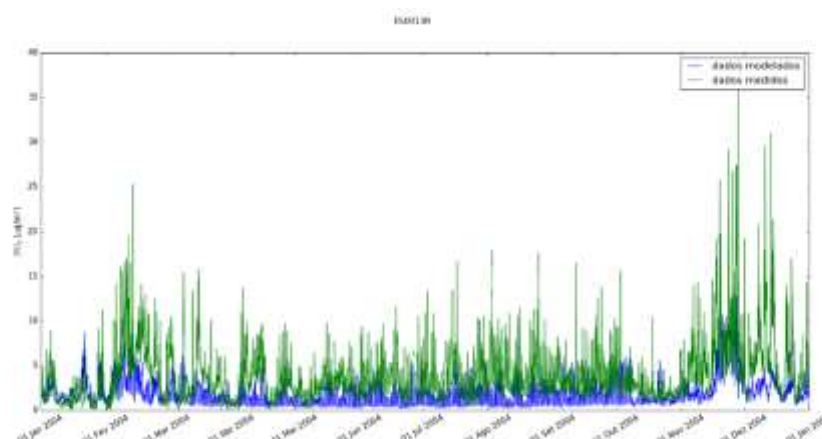


Figura A.23 - Série temporal da concentração de NO₂ para o ano de 2004, na estação rural de fundo Peñausende.

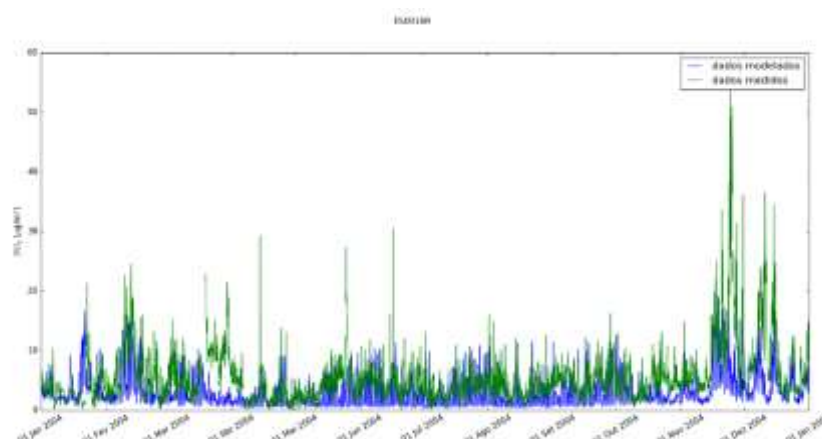


Figura A.24 - Série temporal da concentração de NO₂ para o ano de 2004, na estação rural de fundo "O Saviñao".

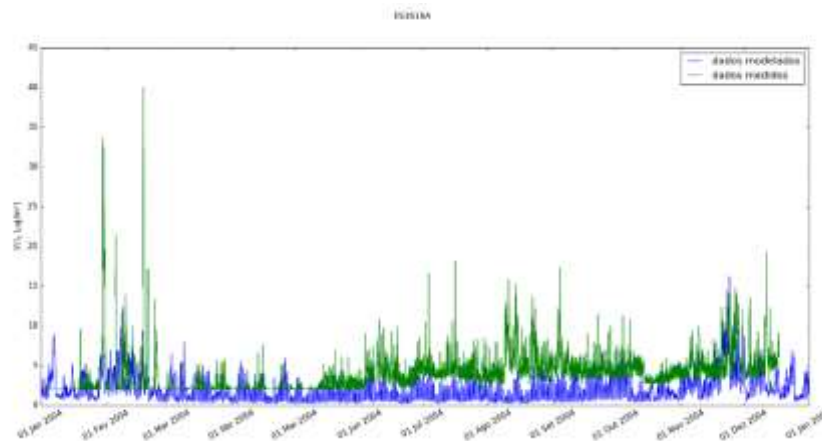


Figura A.25 - Série temporal da concentração de NO₂ para o ano de 2004, na estação rural de fundo Monfragüe.

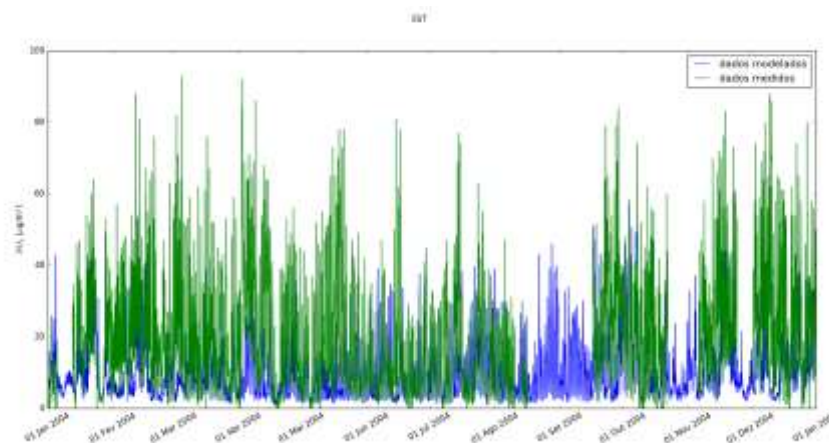


Figura A.26 - Série temporal da concentração de NO₂ para o ano de 2004, na estação rural de fundo Estarreja.

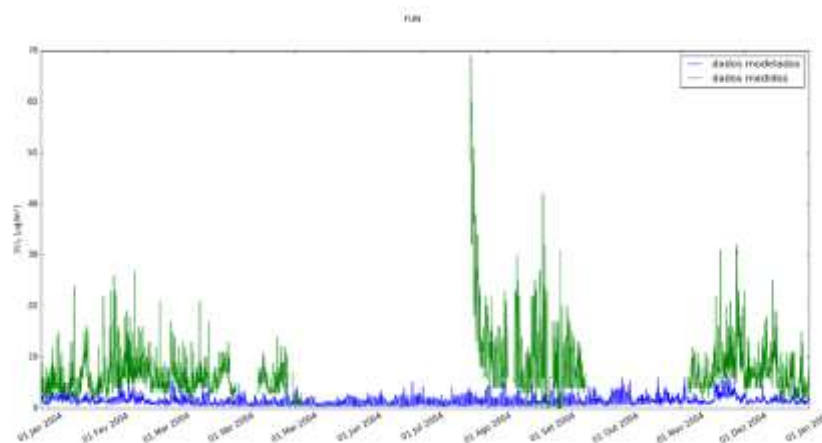


Figura A.27 - Série temporal da concentração de NO₂ para o ano de 2004, na estação rural de fundo Fundão.

A.2.2. Estações Suburbanas

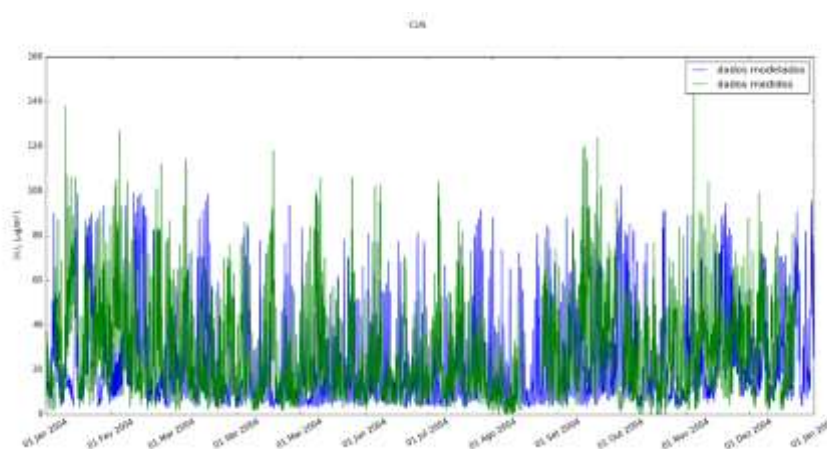


Figura A.28 - Série temporal da concentração de NO_2 para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Custóias-Matosinhos.

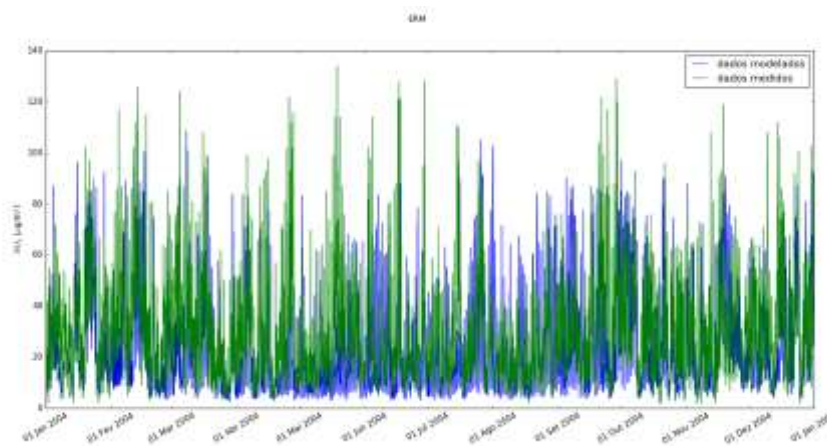


Figura A.29 - Série temporal da concentração de NO_2 para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Ermesinde-Valongo.

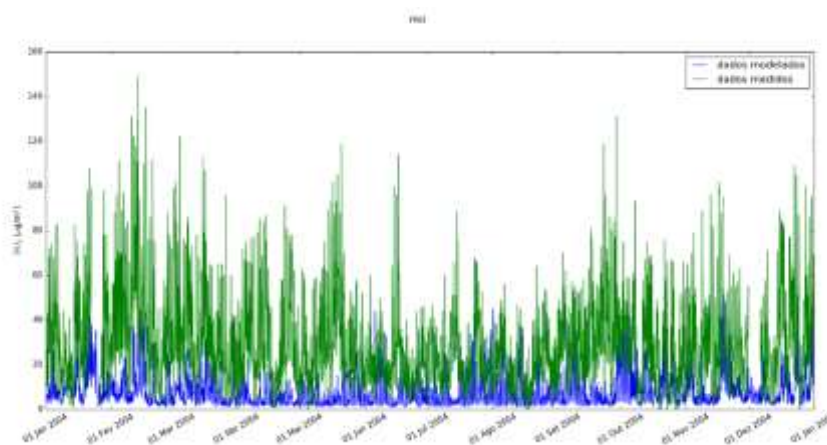


Figura A.30 - Série temporal da concentração de NO_2 para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Frossos-Braga.

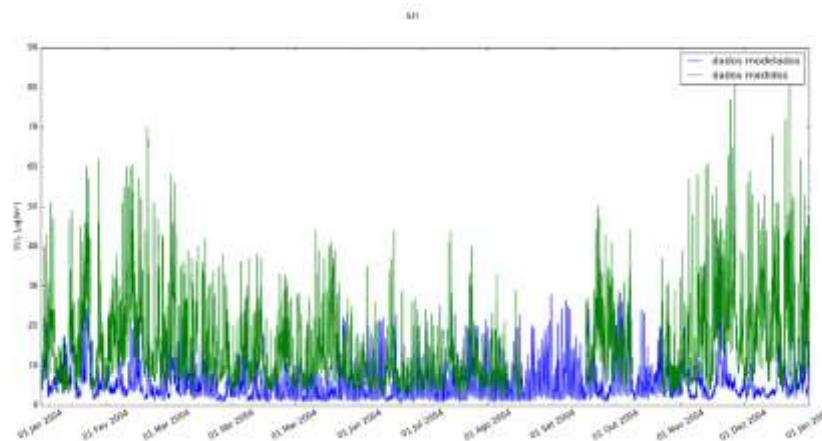


Figura A.31 - Série temporal da concentração de NO₂ para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Ílhavo .

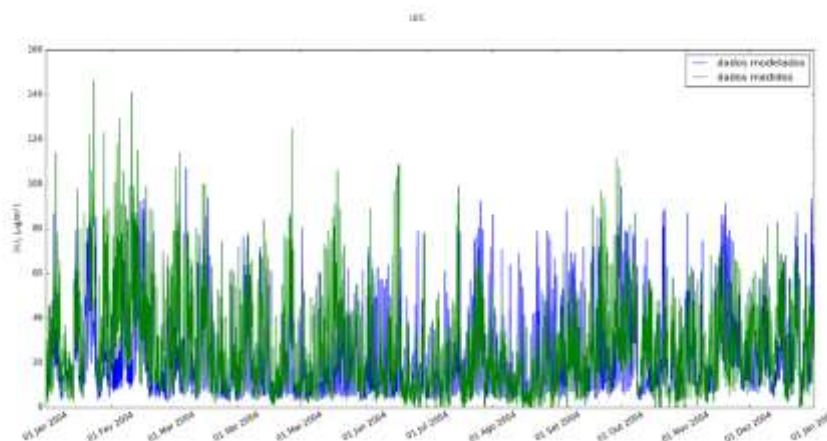


Figura A.32 - Série temporal da concentração de NO₂ para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Leça do Balio-Matosinhos.

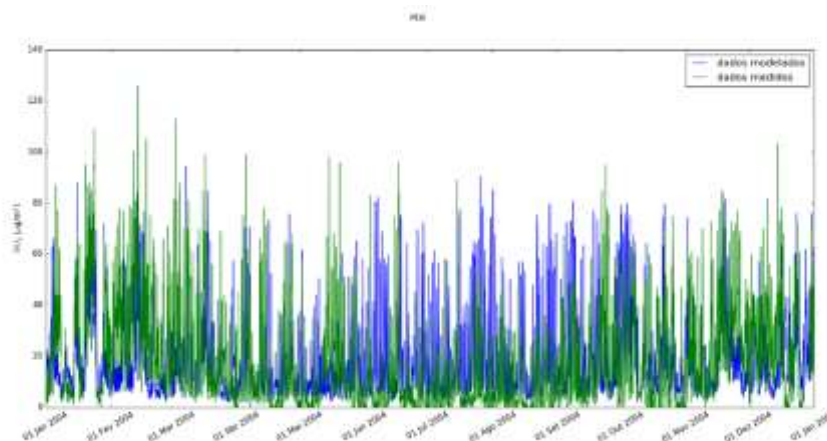


Figura A.33 - Série temporal da concentração de NO₂ para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Meco-Perafita.

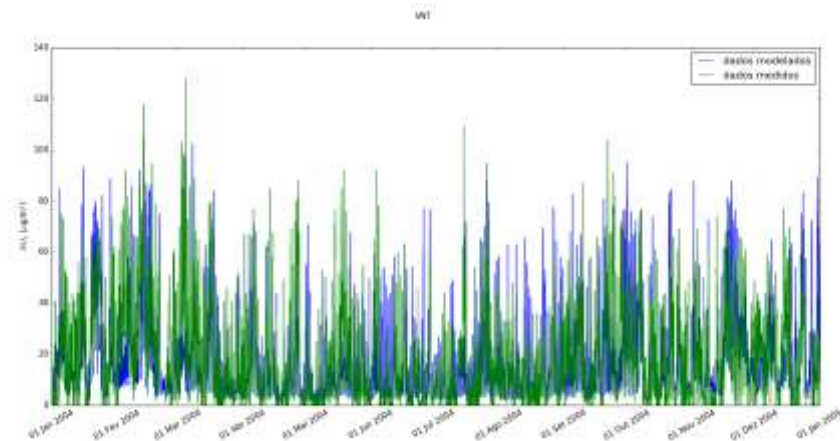


Figura A.34 - Série temporal da concentração de NO₂ para o ano de 2004, na estação suburbana de fundo Vila Nova Telha-Maia.

A.2.3. Estações Urbanas

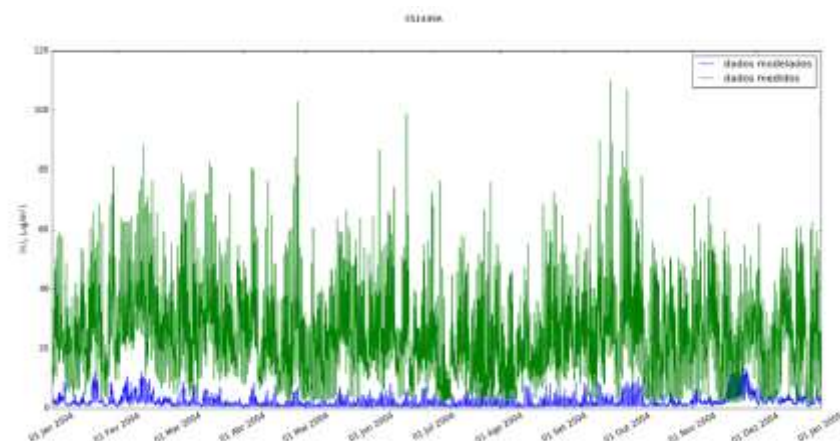


Figura A.35 - Série temporal da concentração de NO₂ para o ano de 2004, na estação urbana de fundo Salamanca.

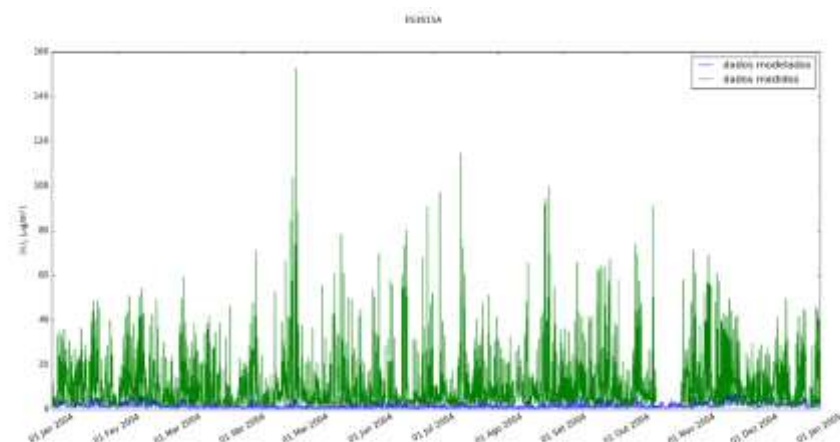


Figura A.36 - Série temporal da concentração de NO₂ para o ano de 2004, na estação urbana de fundo Cáceres.

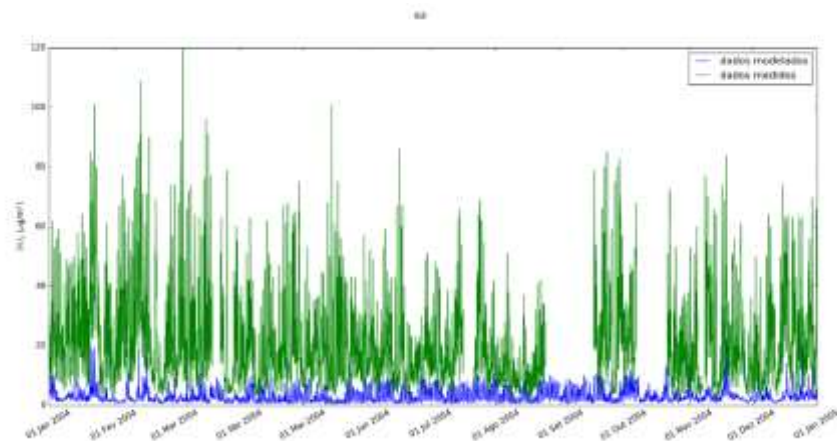


Figura A.37 - Série temporal da concentração de NO_2 para o ano de 2004, na estação urbana de fundo Instituto Geofísico de Coimbra.

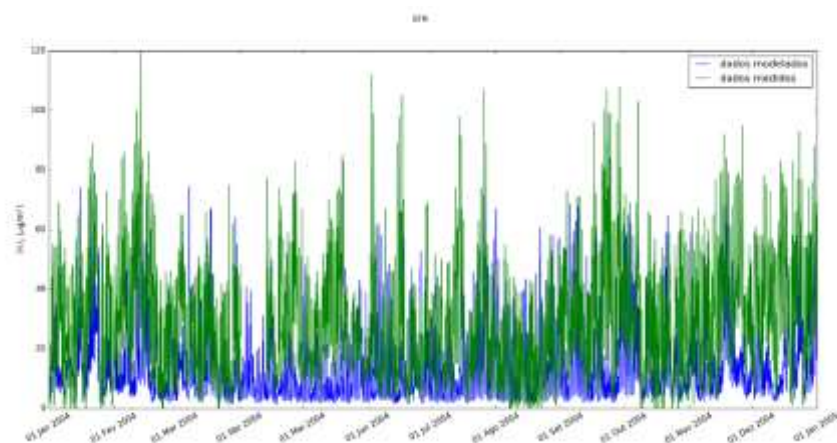


Figura A.38 - Série temporal da concentração de NO_2 para o ano de 2004, na estação urbana de fundo Santo Tirso.

A.3. Validação de ozono para o período vegetativo

Tabela A.3 - Dados estatísticos relativos à validação de O₃ entre abril e outubro de 2004.

Estações	Tipo	BIAS (µg/m ³)	r	EQM (µg/m ³)
DRN	Rural	11,47	0,56	26,85
ERV	Rural	-5,40	0,62	25,21
ES0013R	Rural	5,43	0,50	19,70
ES0016R	Rural	-11,88	0,63	22,17
ES1616A	Rural	-21,35	0,62	35,02
EST	Rural	-21,57	0,62	38,07
FUN	Rural	-10,24	0,63	26,88
CUS	Suburbana	-19,20	0,75	28,54
ERM	Suburbana	-21,63	0,75	30,35
ES1224A	Suburbana	-11,33	0,76	26,03
FRO	Suburbana	-29,13	0,57	38,81
ILH	Suburbana	-14,44	0,62	30,17
LEC	Suburbana	-26,42	0,72	33,97
PER	Suburbana	-9,55	0,67	26,00
VNF	Suburbana	-12,55	0,77	26,51
VNT	Suburbana	-23,77	0,67	33,29
ES1449A	Urbana	-16,81	0,71	26,77
ES1615A	Urbana	-3,85	0,56	27,72
IGE	Urbana	-19,48	0,64	30,73
STR	Urbana	-22,27	0,70	34,73

A.3.1. Estações Rurais

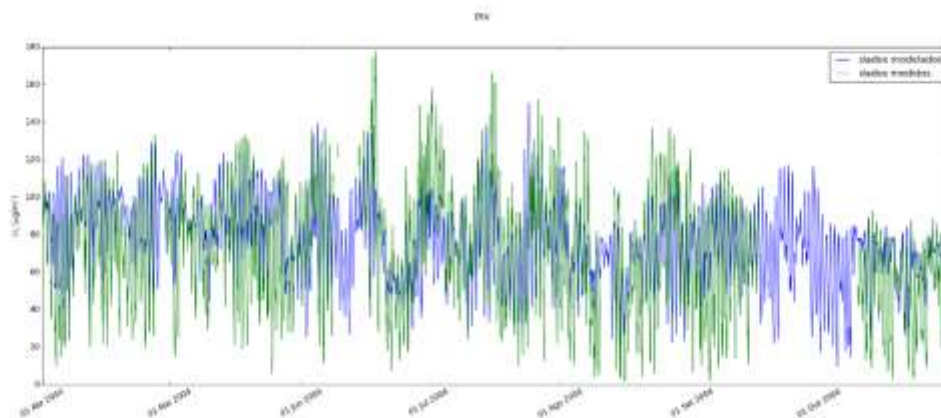


Figura A.39 - Série temporal da concentração de O_3 para o período vegetativo, na estação de fundo rural Ervedeira.

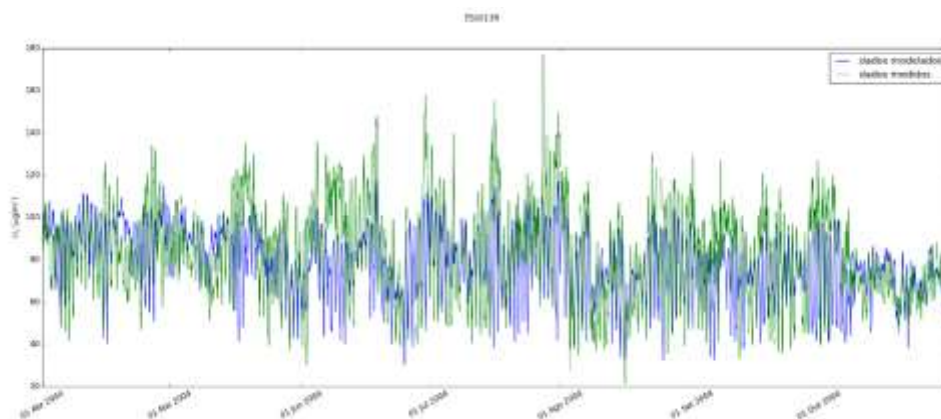


Figura A.40 - Série temporal da concentração de O_3 para o período vegetativo, na estação rural de fundo Peñausende.

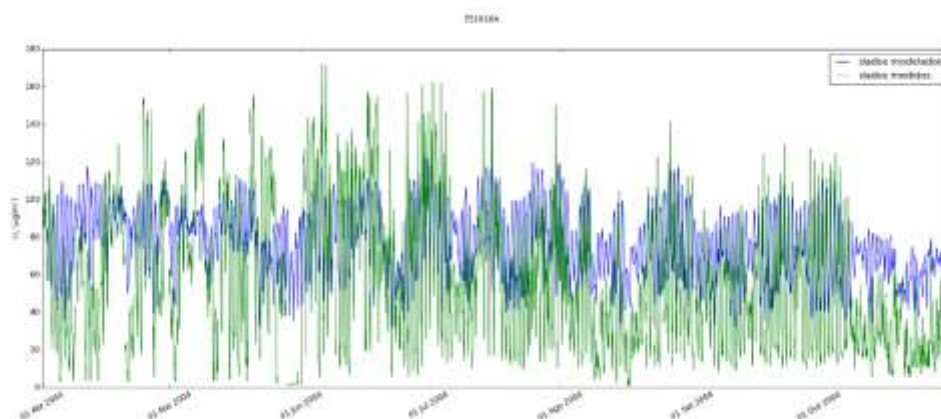


Figura A.41 - Série temporal da concentração de O_3 para o período vegetativo, na estação de fundo rural Monfragüe.

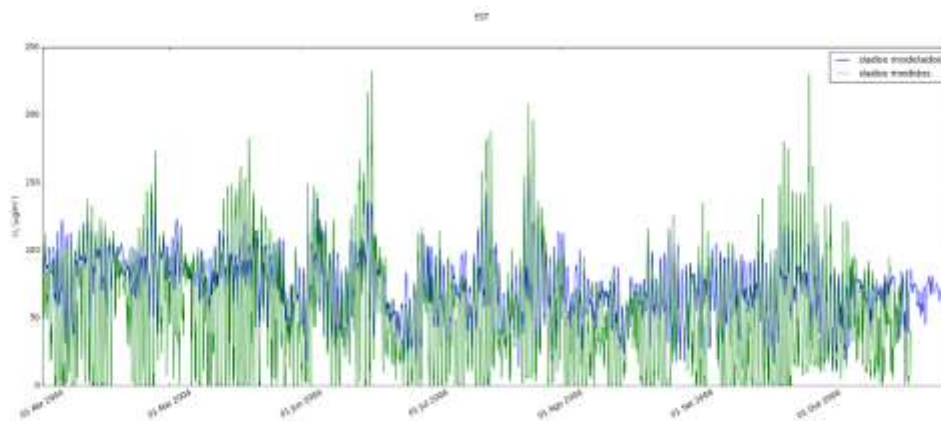


Figura A.42 - Série temporal da concentração de O_3 para o período vegetativo, na estação de fundo rural Estarreja.

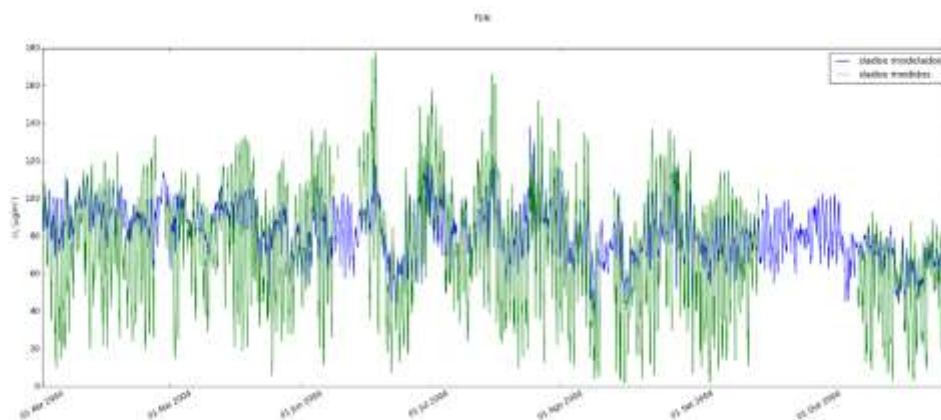


Figura A.43 - Série temporal da concentração de O_3 para o período vegetativo, na estação de fundo rural Fundão.

A.3.2. Estações Suburbanas

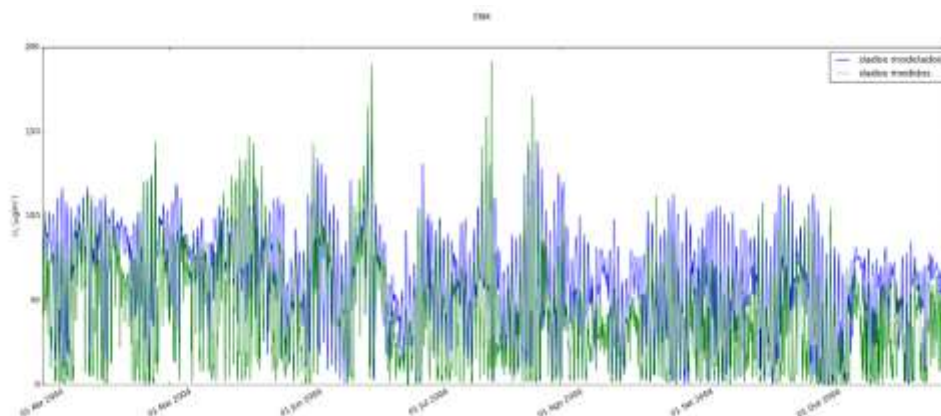


Figura A.44 - Série temporal da concentração de O_3 para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Ermesinde-Valongo.

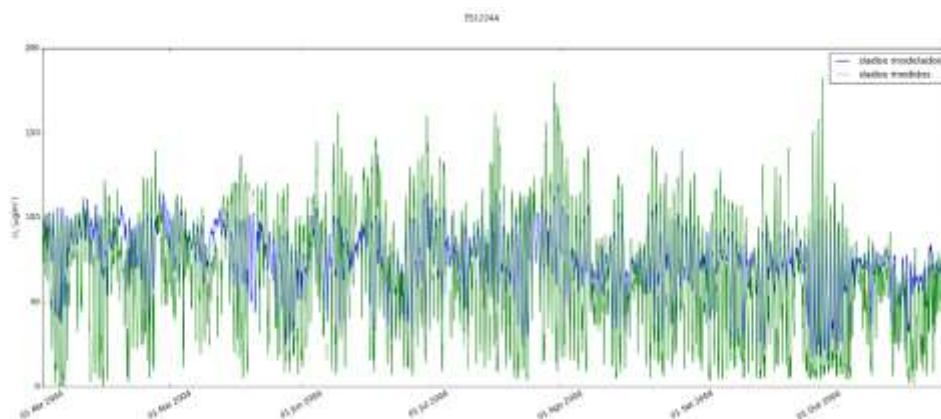


Figura A.45 - Série temporal da concentração de O_3 para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo "Cementerio del Carmen".

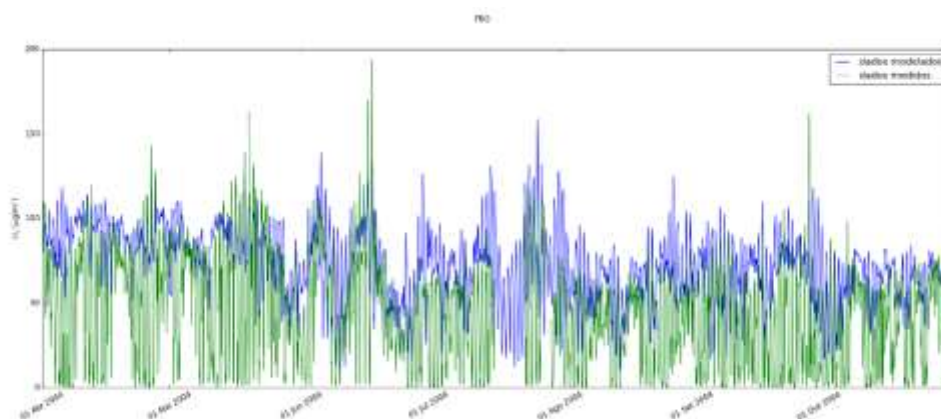


Figura A.46 - Série temporal da concentração de O_3 para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Frossos-Braga.

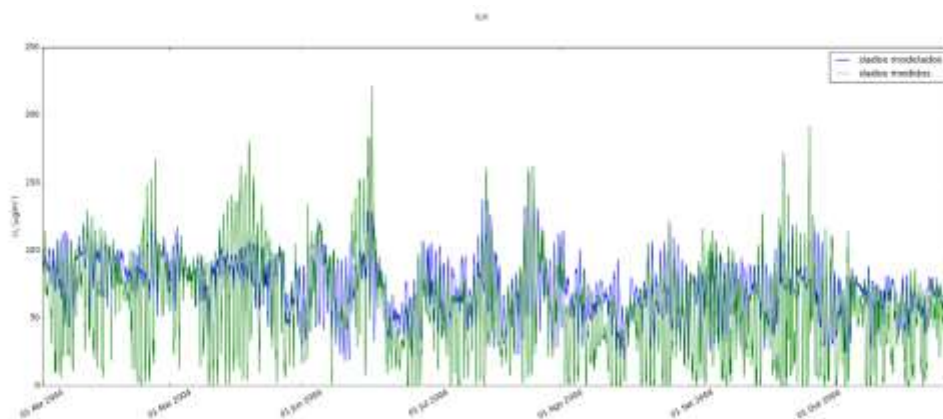


Figura A.47 - Série temporal da concentração de O_3 para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Ílhavo.

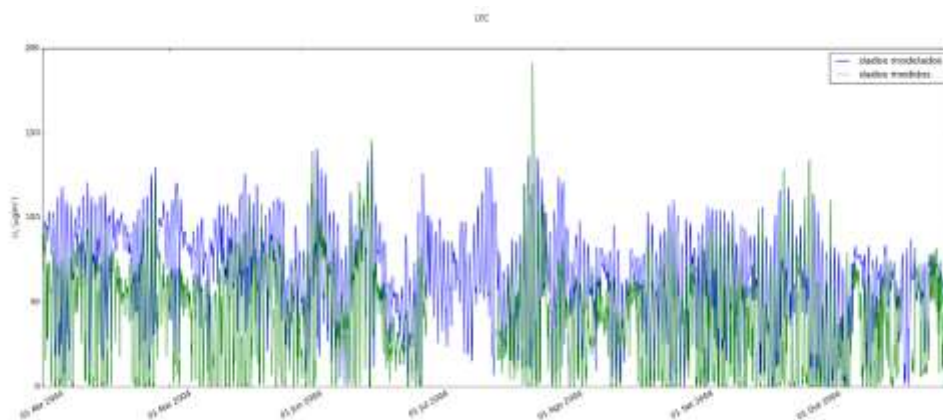


Figura A.48 - Série temporal da concentração de O_3 para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Leça do Balio-Matosinhos.

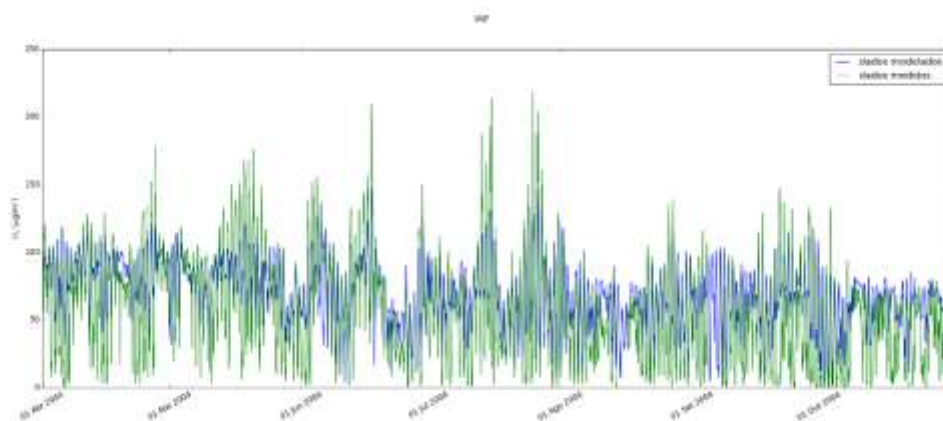


Figura A.49 - Série temporal da concentração de O_3 para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo calendário-Vila Nova de Famalicão.

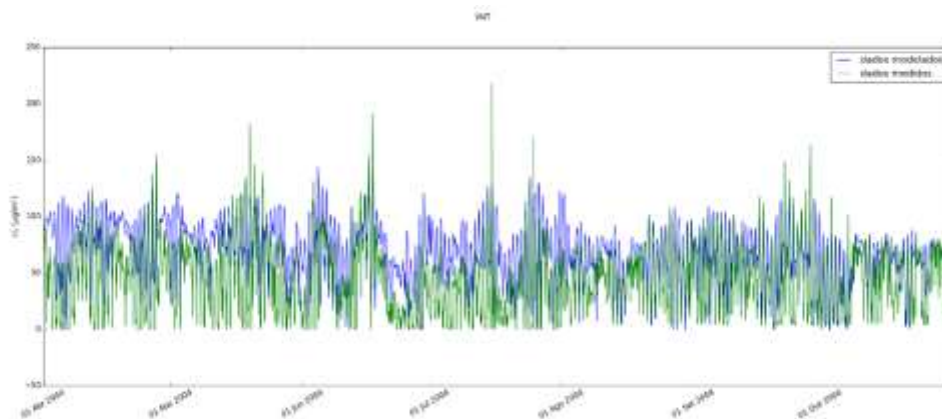


Figura A.50 - Série temporal da concentração de O_3 para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Vila Nova da Telha-Maia.

A.3.2. Estações Urbanas

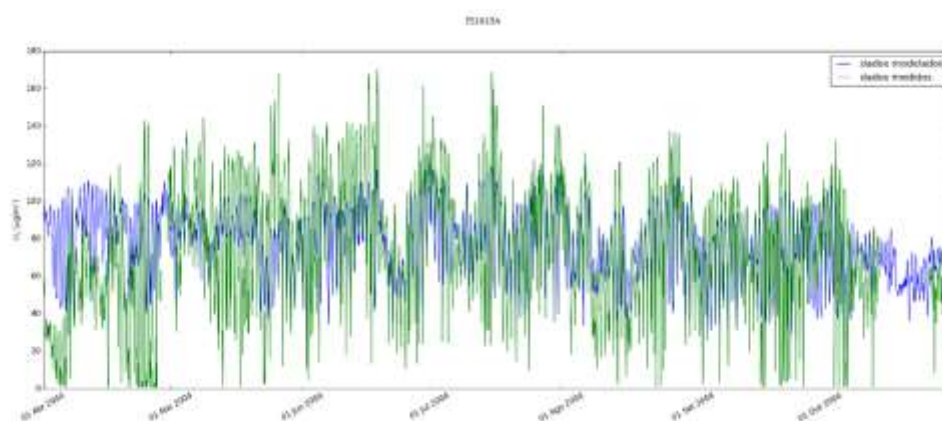


Figura A.51 - Série temporal da concentração de O_3 para o período vegetativo, na estação urbana de fundo Cáceres.

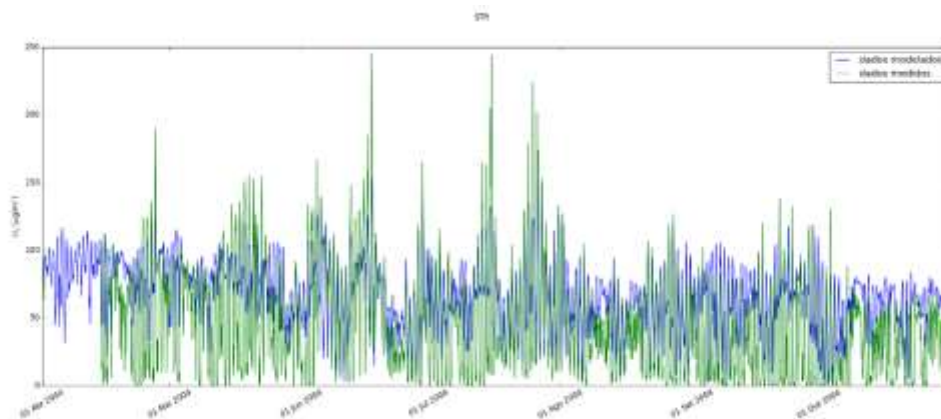


Figura A.52 - Série temporal da concentração de O_3 para o período vegetativo, na estação urbana de fundo Santo Tirso.

A.3.4. Perfis Diários

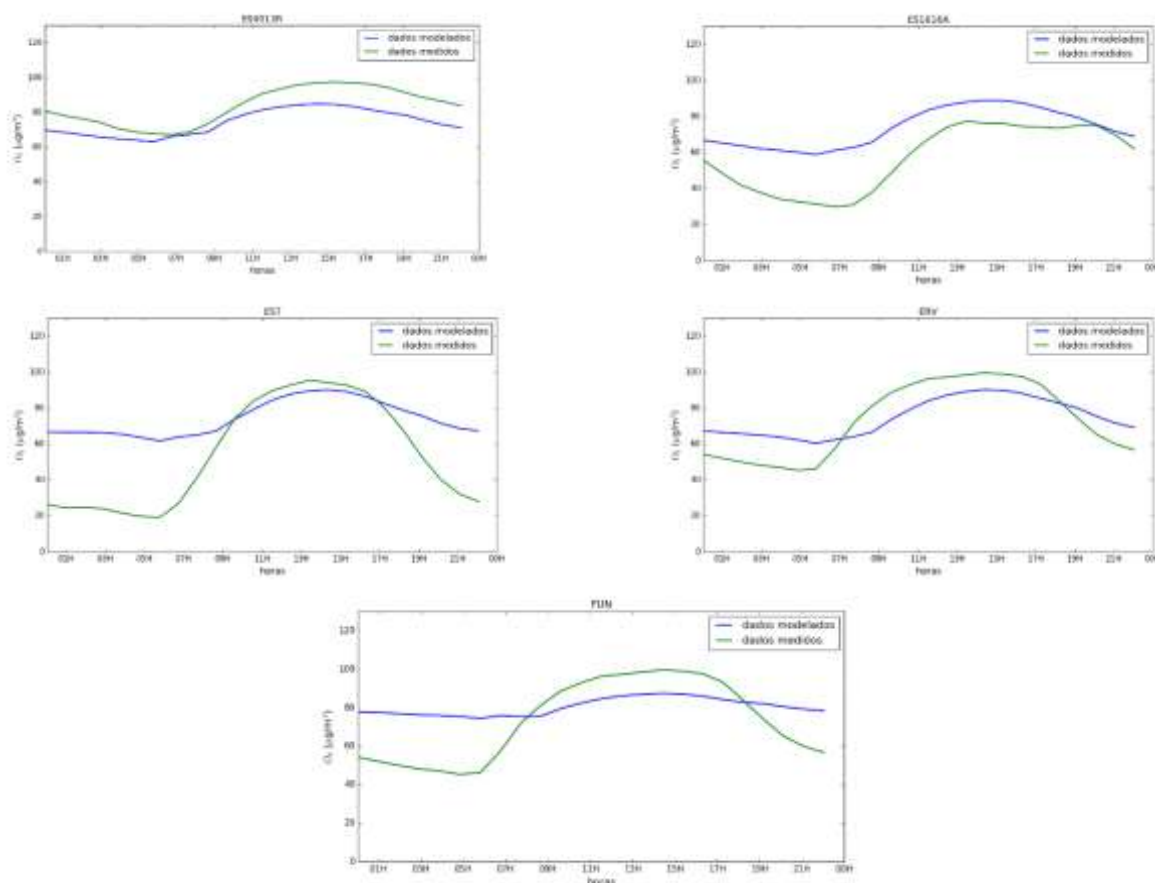


Figura A.53 – Perfis diários de O_3 para as estações de fundo rural selecionadas.

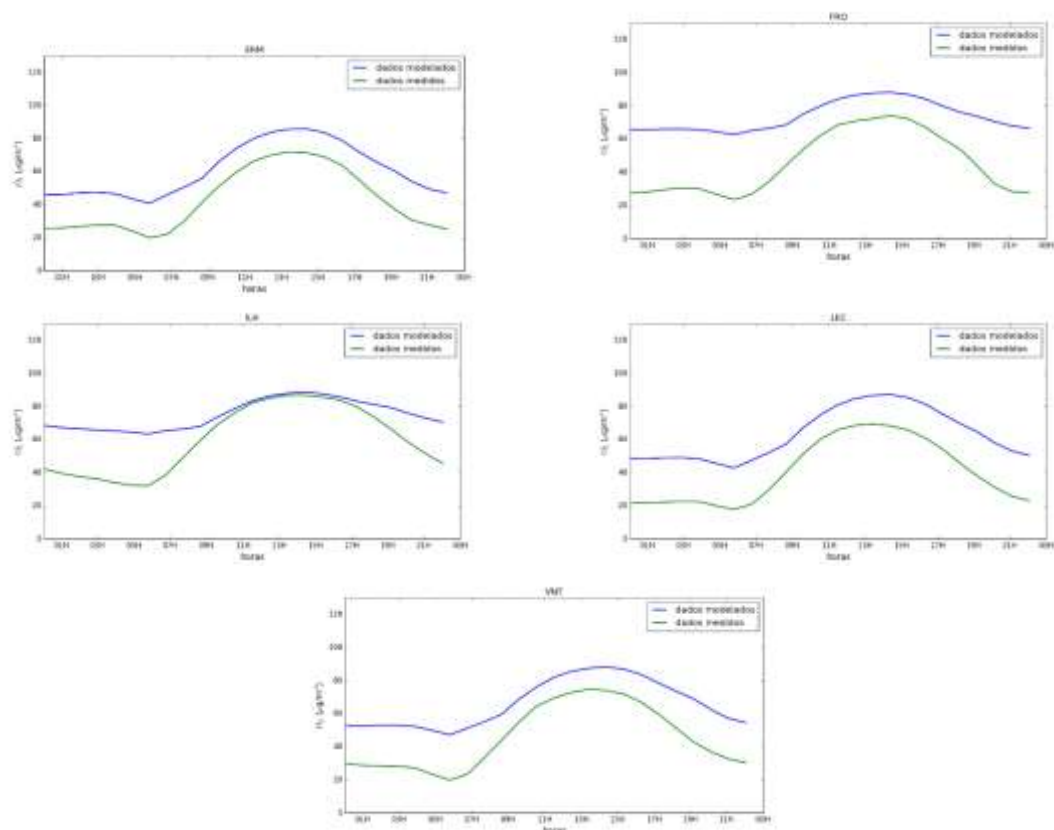


Figura A.54 – Perfis diários de O_3 para as estações de fundo suburbano selecionadas.

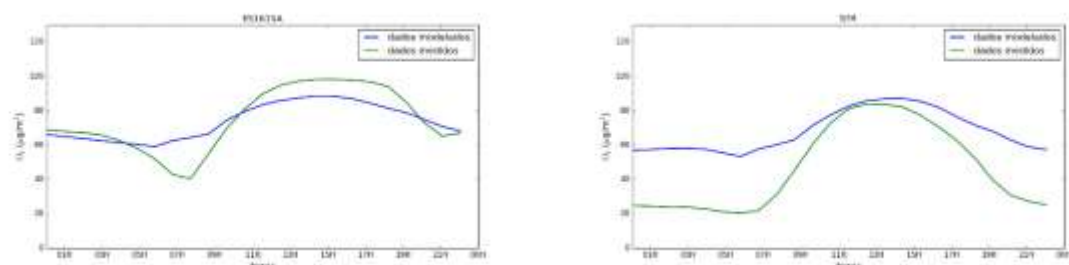


Figura A.55 – Perfis diários de O_3 para as estações de fundo urbano selecionadas.

A.4. Validação de NO₂ para o período vegetativo

Tabela A.4 - Dados estatísticos relativos à validação de NO₂ entre abril e outubro de 2004.

Estações	Tipo	BIAS (µg/m ³)	r	EQM (µg/m ³)
DRN	Rural	0,40	0,19	2,89
ERV	Rural	2,56	0,43	8,75
ES0013R	Rural	1,95	0,38	2,79
ES0016R	Rural	1,56	0,29	3,18
ES1616A	Rural	2,44	0,12	3,17
EST	Rural	7,99	0,34	17,05
FUN	Rural	7,98	0,34	11,84
CUS	Suburbana	3,31	0,12	26,33
ERM	Suburbana	5,87	0,39	23,24
FRO	Suburbana	18,74	0,20	25,49
ILH	Suburbana	5,73	0,20	9,86
LEC	Suburbana	2,28	0,39	20,40
PER	Suburbana	-7,25	0,32	21,19
VNT	Suburbana	0,01	0,45	17,45
ES1449A	Urbana	20,77	0,27	25,12
ES1615A	Urbana	8,55	0,28	14,52
IGE	Urbana	15,21	0,34	19,56
STR	Urbana	12,06	0,17	23,23

A.4.1. Estações Rurais

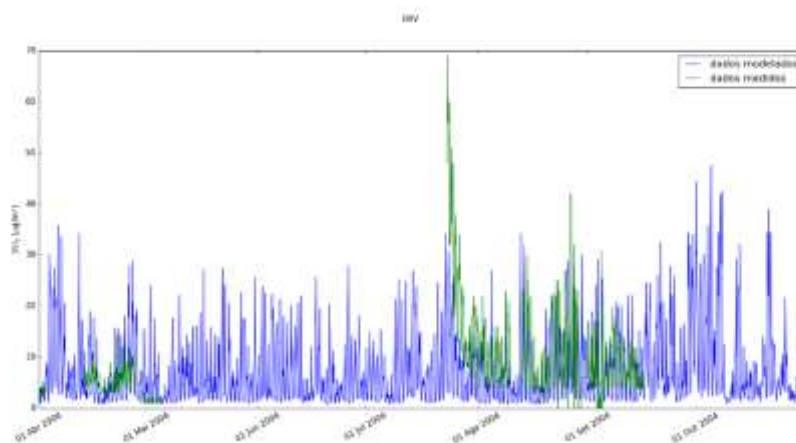


Figura A.56 - Série temporal da concentração de NO₂ para o período vegetativo, na estação rural de fundo Ervedeira.

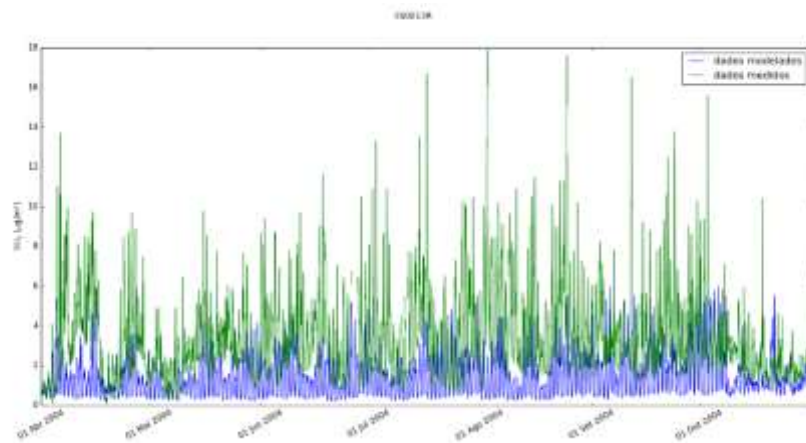


Figura A.57 - Série temporal da concentração de NO₂ para o período vegetativo, na estação rural de fundo Peñausende.

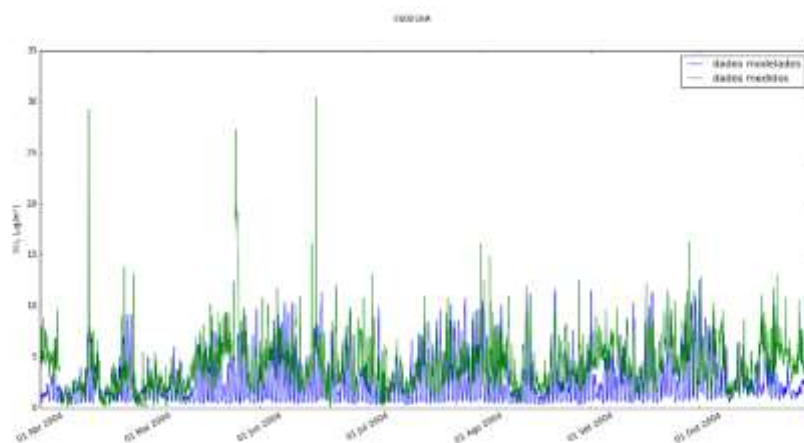


Figura A.58 - Série temporal da concentração de NO₂ para o período vegetativo, na estação rural de fundo "O Saviñao".

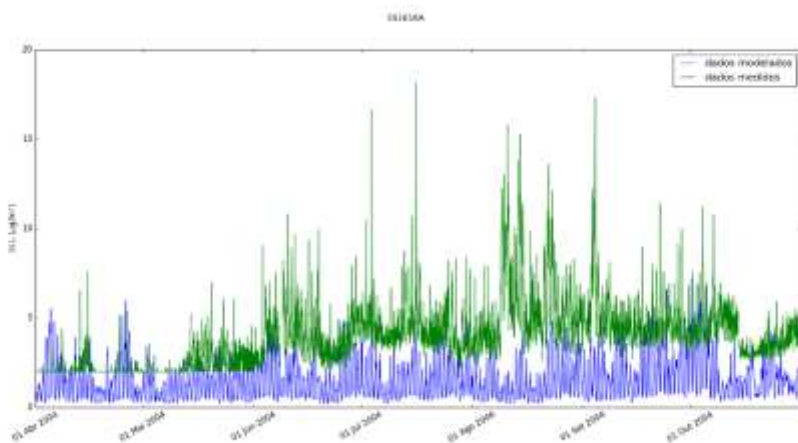


Figura A.59 - Série temporal da concentração de NO₂ para o período vegetativo, na estação rural de fundo Monfragüe.

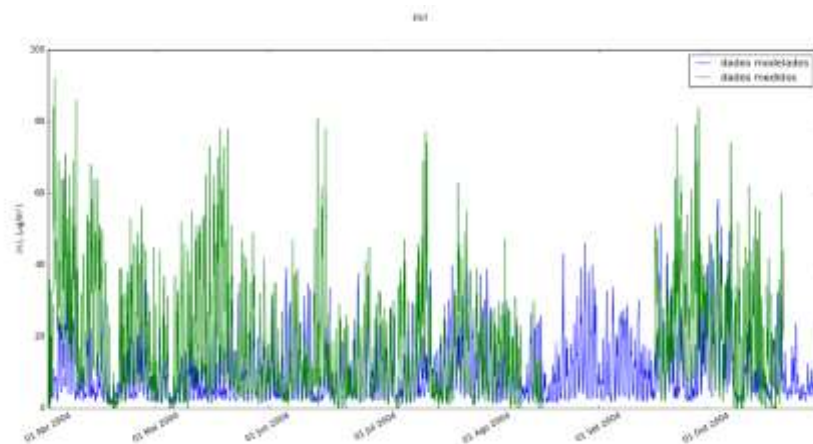


Figura A.60 - Série temporal da concentração de NO₂ para o período vegetativo, na estação rural de fundo Estarreja.

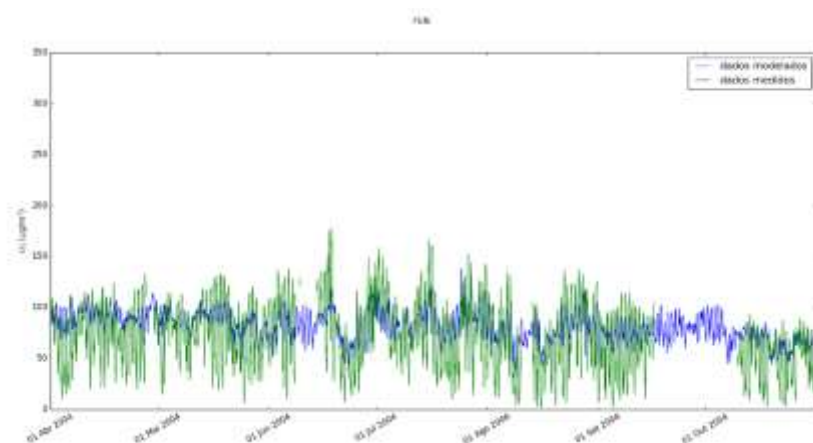


Figura A.61 - Série temporal da concentração de NO₂ para o período vegetativo, na estação rural de fundo Fundão.

A.4.2. Estações Suburbanas

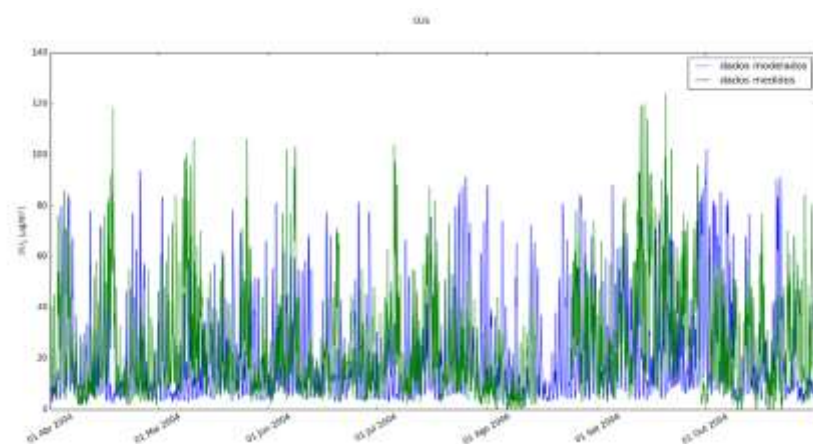


Figura A.62 - Série temporal da concentração de NO₂ para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Custóias-Matosinhos.

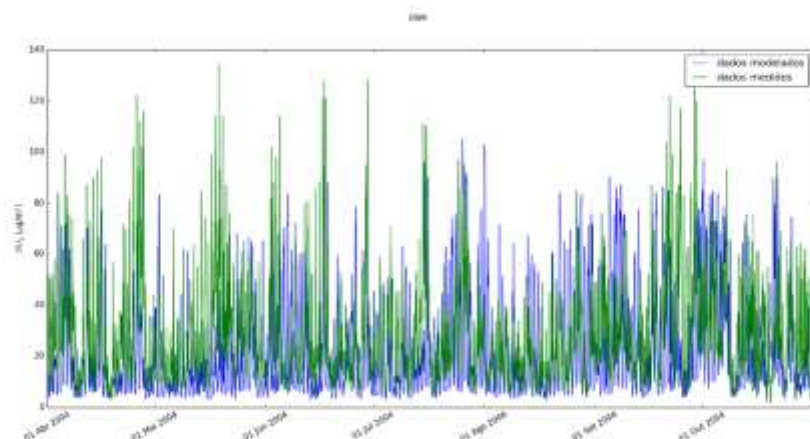


Figura A.63 - Série temporal da concentração de NO_2 para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Ermesinde-Valongo.

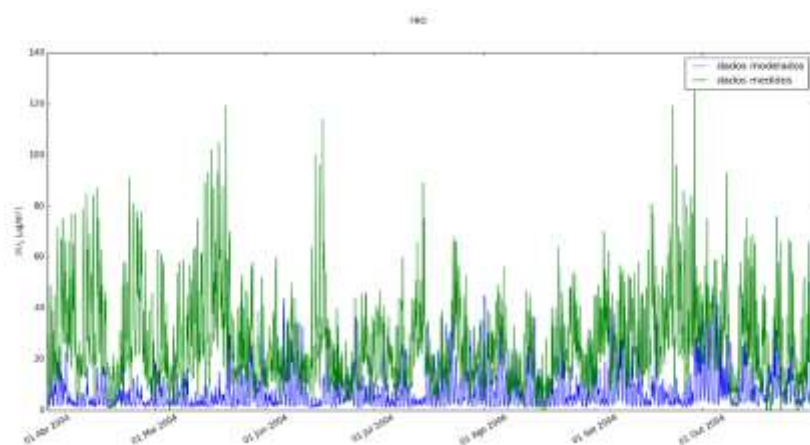


Figura A.64 - Série temporal da concentração de NO_2 para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Frossos-Braga.

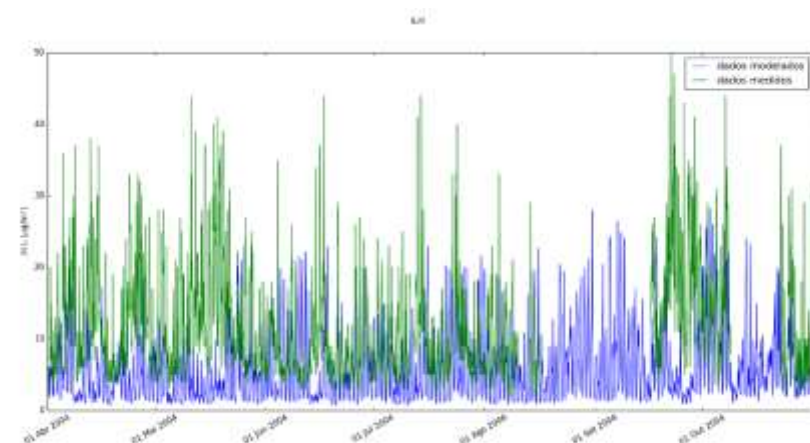


Figura A.65 - Série temporal da concentração de NO_2 para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Ílhavo.

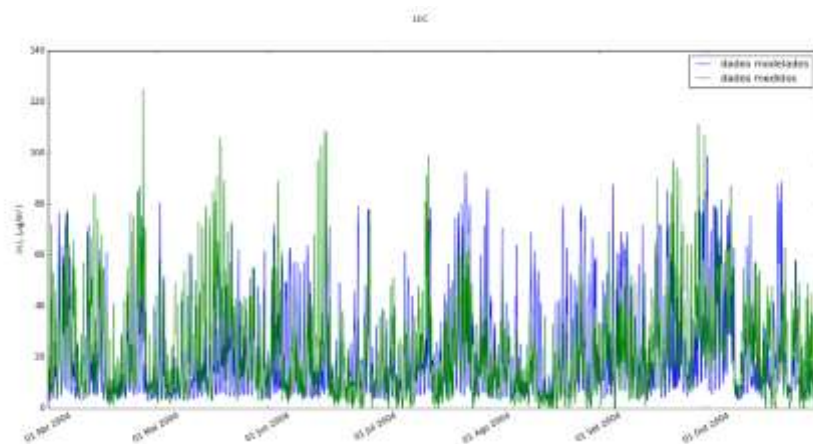


Figura A.66 - Série temporal da concentração de NO₂ para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Leça do Balio-Matosinhos.

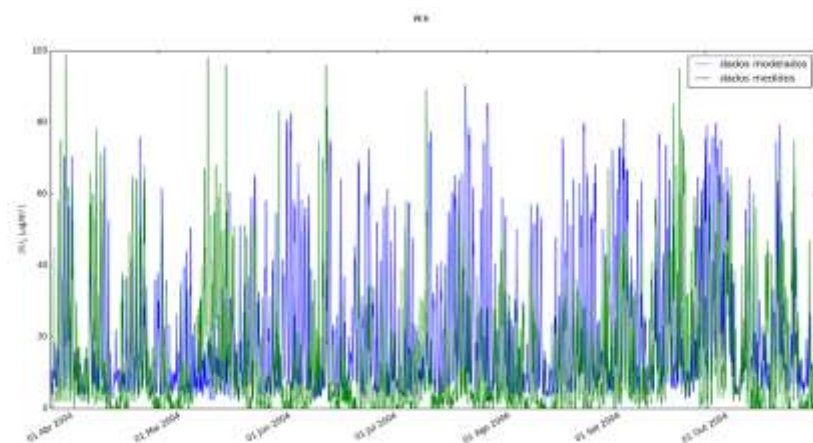


Figura A.67 - Série temporal da concentração de NO₂ para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Meco-Perafita.

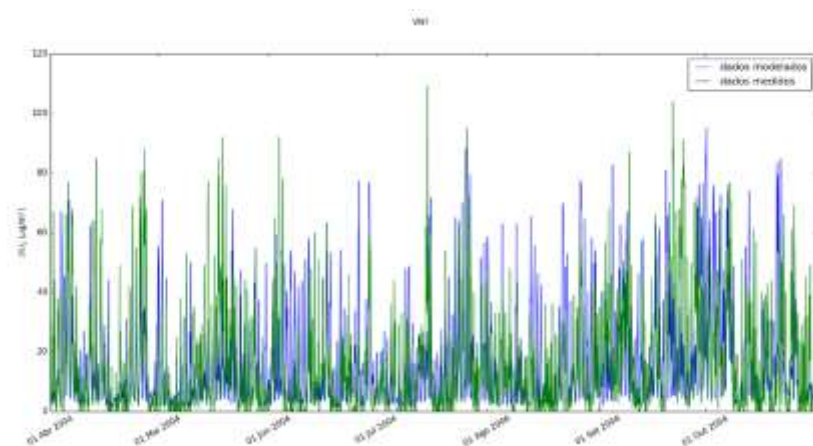


Figura A.68 - Série temporal da concentração de NO₂ para o período vegetativo, na estação suburbana de fundo Vila Nova da Telha-Maia.

A.4.3. Estações Urbanas

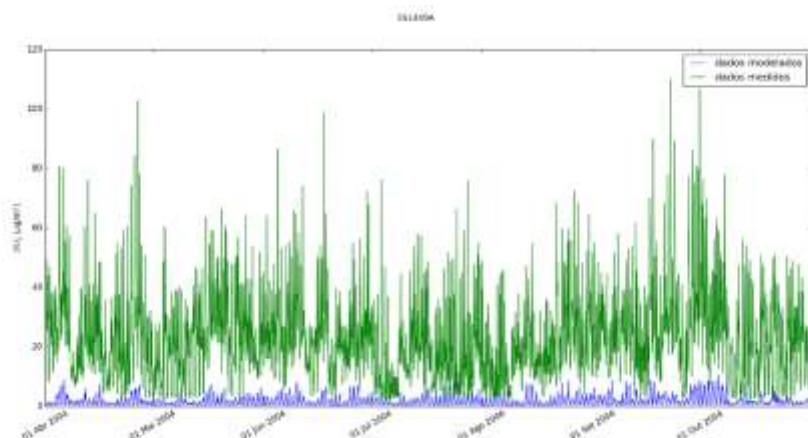


Figura A.69 - Série temporal da concentração de NO_2 para o período vegetativo, na estação urbana de fundo Salamanca.

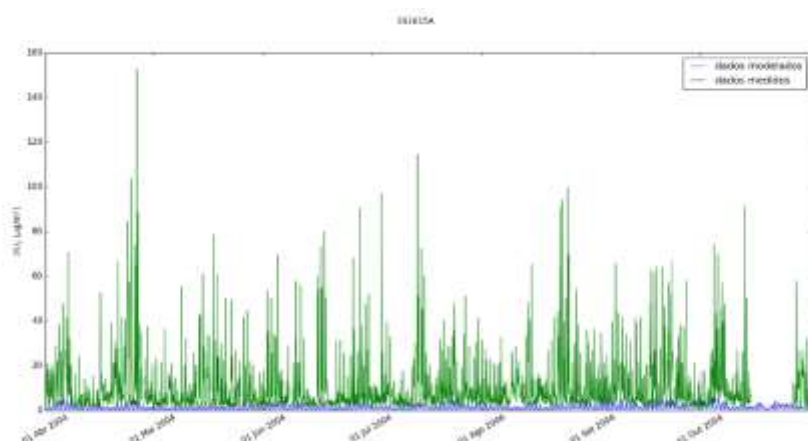


Figura A.70 - Série temporal da concentração de NO_2 para o período vegetativo, na estação urbana de fundo Cáceres.

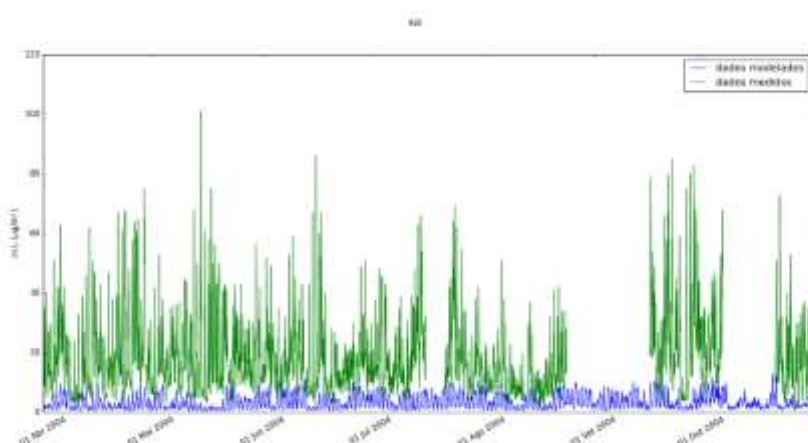


Figura A.71 - Série temporal da concentração de NO_2 para o período vegetativo, na estação urbana de fundo Instituto Geofísico de Coimbra.

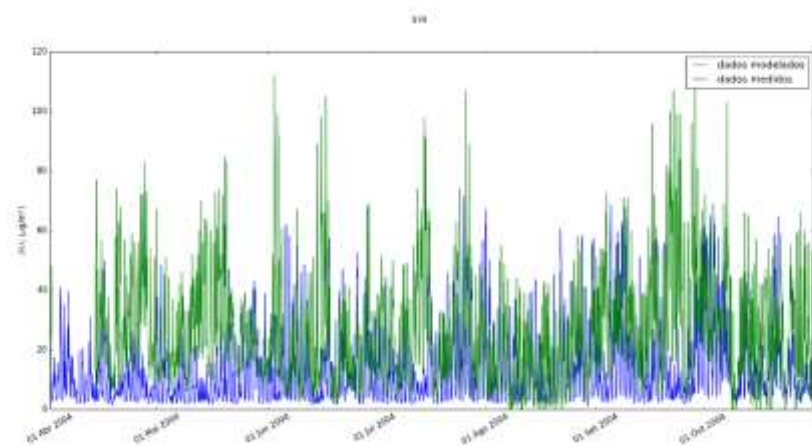


Figura A.72 - Série temporal da concentração de NO_2 para o período vegetativo, na estação urbana de fundo Santo Tirso.

